

TARTU ÜLIKOOL
LOODUS- JA TÄPISTEADUSTE VALDKOND
Ökoloogia ja maateaduste instituut
Geoloogia osakond

Triinu Jairus

REDOKSSENSITIIVSED ELEMENDID EELKAMBRIUMI MURENEMISKOORIKUS

Magistritöö (30 EAP)

Juhendajad: Peeter Somelar

Kalle Kirsimäe

Tartu 2017

Redokssensitiivsed elemendid Eelkambriumi murenemiskoorikus

Antud töös uuritakse Balti basseini Eelkambriumi aegset murenemiskoorikut puuraugus F190 (Erra). Töö eesmärgiks on taastada murenemiskooriku mineraloogilise ja keemilise koostise, sh. jälgelementide käitumise alusel murenemisaegseid keskkonnatingimusi. Murenemise trendide määramiseks kasutati põhioksiidide sisaldusel põhinevaid murenemisindekseid CIA, CIW, MIA ja ICV, redokstingimuste määramiseks kasutati U/Th, V/Cr, (La/Yb)_N ja (La/Lu)_N suhteid ja REEde anomaaliaid. Töö tulemused näitavad intensiivset murenemist soojas ja niiskes kliimas ning nõrgalt happelises keskkonnas.

Balti murenemiskoorik, redokssensitiivsed elemendid, redokstingimused, U/Th, REE

P420 – Petroloogia, mineraloogia, geokeemia

Redox-sensitive elements in Pre-Cambrian paleosol

This study focuses on Baltic paleosol in drillcore F190 (Erra). The main objective is to analyze paleosols mineralogical and chemical composition, including trace elements, and to reconstruct possible environmental conditions at the time of weathering. Weathering indexes based on main oxide composition like CIA, CIW, MIA and ICV were calculated. To determine environmental redox-conditions U/Th, V/Cr, (La/Yb)_N and (La/Lu)_N ratios and REE anomalies were used. The results of the study shows that the late Precambrian weathering in Baltica was characterized by intense weathering in warm and humid climate under weakly acidic conditions.

Baltic paleosol, redox-sensitive elements, redox proxy, U/Th, REE

P420 – Petrology, mineralogy, geochemistry.

Sisukord

Sissejuhatus.....	4
Geoloogiline ehitus	6
Paleomuldade uuritus ja kasutamine.....	7
Jälgelemendid	8
Materjalid ja meetodid.....	9
Murenemise indeksid.....	10
Kliimafunktsioonid	11
Jälgelemendid	12
Tulemused.....	13
Kogukivimi mineraloogia.....	13
Kogukivimi keemia	14
Murenemise trendid	18
Arutelu.....	20
Murenemise trendid	20
REE mustrid	21
U/Th suhe.....	22
Eu anomaalia.....	23
Ce-anomaalia.....	23
Kokkuvõte.....	24
Tänuavaldused	25
Summary	26
Redox-sensitive elements in Pre-Cambrian Baltic paleosol	26
Kasutatud kirjandus.....	27
Lisa I. XRD mineraloogia tulemused. Mineraalide sisaldused wt%	
Lisa II. ICP Keemilise koostise analüüsi tulemused. Põhielementide oksiide sisaldused wt%	
Lisa III. ICP Keemilise koostise analüüsi tulemused. Jälgelementide sisaldused ppm	

Sissejuhatus

Murenemiskoorikud on erinevalt merelistest setetest kujunenud otseses kontaktis nende moodustumisaegse atmosfääriga (Sheldon ja Tabor 2009), mistõttu saab neid kasutada paleokeskkondade ja kliima rekonstrueerimisel. Proterosoikumi- Fanerosoikumi üleminekul 500-1000 ma tagasi toimus atmosfääris hapniku sisalduse tõus ligikaudu tänasele tasemele. Seda ajaperioodi iseloomustab muutlik kliima, kus (globaalsed) jääajad vaheldusid kasvuhuonekliima episoodidega ja toimusid suured muutused süsinikuringes. Seda perioodi markerib kontinentaalsetes läbilõigetes suure ulatusega põiksus, mis on esindatud kõigil tolleaegsetel mandritel: Avaloonia, Baltika, Gondwana, Laurentia ja Siber (Avigad jt., 2005; Brasier, 1980; Peters ja Gaines, 2012). Kuigi mitmed autorid on seadnud kahtluse alla Eelkambriumi murenemiskoorikute kasutatavuse primitiivsete ökosüsteemide ja kliima kirjeldamiseks (Sutton ja Maynard, 1996; Medaris jt., 2003), peamiselt seoses materjali tüüpiliselt tugevate hüdrotermaalsete ja diagenetiliste muutustega, on mitmed autorid leidnud sarnasusi tänapäevaste maismaaliste murenemisprofiilide ja Eelkambriumi murenemiskoorikute vahel ning seega võivad vanad murenemiskoorikud olla kasulikud varajase Maa keskkonnatingimuste väljaselgitamiseks/uurimiseks (Driese jt., 2007).

Eesti kristalse aluskorra ülemine pind, mis asub Balti basseini pealiskorra all, on tugevalt murenenud. Murenemiskoorik (nn Balti murenemiskoorik) on säilinud suures paksuses (mõnest meetrist mitmekümne meetrini) ja tekkis tõenäoliselt 600 – 560 Ma tagasi. Balti murenemiskoorik on võrreldes teiste sama vanade murenemisprofiilidega hästi säilinud. Lisaks heale säilivusele on Balti murenemiskoorik diagenetiliselt vähe mõjutatud (Liivamägi jt., 2015).

Käesoleva töö eesmärgiks on analüüsida Balti murenemiskoorikus jälgelementide jaotust Erra murenemisprofiili näitel ja selgitada nende elementide sisalduste ning omavaheliste suhete muutuseid ning saadud info alusel iseloomustada paleomulla kujunemisaegset keskkonda ja kliimat.

Jälgelemendid on elemendid, mille sisaldus geoloogilistes materjalides on alla 0.1% ehk 1000 ppm. Suur osa jälgelementidest on redokssensitiivsed, nende käitumine murenemisprotsessides (mobiliseerumine/immobiliseerumine) sõltub keskkonnatingimustest ning nende sisaldused reageerivad tundlikult keskkonnamuutustele ning salvestavad need kivimmaterjalis (Algeo ja Maynard, 2004). Jälgelementide analüüsi on laialdaselt ja edukalt rakendatud mereliste settekeskkondade interpreteerimisel (Goldberg, 1961; De Baar jt., 1988; Elderfield jt., 1981; Piper, 1974), kuid kontinentaalsetes setetes on nende käitumine vähem uuritud, vastuoluline ja ei järgi tihti samu mustreid (Braun jt., 1990; Bao ja Zhao, 2008).

Käesolev uurimus keskendub murenemisprotsessides leostumisele ja redokstingimustele reageerivate jälgelementide Ba, Sr, Cr, V, U, Th ja haruldaste muldmetallide (REE) sisalduste käitumismustrite välja selgitamisele.

Geoloogiline ehitus

Eesti paikneb Ida-Euroopa kraatonil Fennoskandia kilbi lõunanõlval. Kristalse aluskorra moodustavad Paleoproterosoikumi moonde- ja tardkivimid: umbes 1.7 – 1.9 miljardit aastat vanad amfiboliitse-granuliitse faatsiese moonde läbinud Svekofennia ookeaniääre metasseted ja – vulkaniidid. Geoloogiliste ja geofüüsikaliste uuringute alusel on ala jagatud kuueks struktuurilis- fatsiaalseks vööndiks, mida läbistavad Paleo- ja Mesoproterosoikumi 1.4 – 1.6 miljardit aastat vanad anorogeensed rabakivigraniitide plutoonid (Kirs jt., 2009; Liivamägi jt., 2015). Tugevalt kulutatud kristalliinse aluskorra pealispind on üldiselt tasane, kohati esineb erosioonilisi ebatasasusi, tektooniliste rikete astanguid, Loode-Eestis kuplitaolisi reljeefivorme ja Kagu-Eestis Mõniste-Lokno kerge. Kristalse aluskorra pealispind ja sellel lasuvad sette kivimid on kallutatud lõuna suunas 0.12 – 0.23 kraadi. Mandri Eestis kristalse aluskorra kivimid ei paljandu, Vaindloo saarel asuvad need 67.5 m, Ruhnu saarel 784.1 m sügavusel. Kristalse aluskorra ülemise osa moodustab murenemiskoorik, mille paksus varieerub mõnest kuni mitmekümne meetrini (Liivamägi jt., 2015). Settekivimilise katte alumise osa moodustavad Neoproterosoikumi merelised Ediacara liiva- ja savikivimid ja Alam-Paleosoikumi Kambriumi savid ja aleourolüütsed kivimid (Liivamägi jt., 2014; 2015).

Baltika mandri paleopositsioon Eelkambriumis on üsna halvasti mõistetud, väljaarvatud aeg kui Baltika oli osa Rodinia superkontinendist. Baltika asus 1100 – 970 Ma tagasi subtroopilistel laiuskraadidel, ajavahemikul 870 – 850 Ma asus Baltika kõrgetel laiuskraadidel ja 800 – 700 Ma ekvatoriaalsetel laiuskraadidel (Walderhaug jt., 2007). Baltica asend Ediacara vältel (610 – 550 Ma) on ebaselge ja tõenäoliselt paiknes mander 610 Ma tagasi 50°S – 75°S laiuskraadi vahel ja 550 Ma tagasi arvatavasti 30°S laiuskraadil. Paleosoikumi alguseks 542 Ma paiknes Baltika 40°S – 50°S laiuskraadi vahel (Meert, 2014).

Hästi säilinud ja metamorfiseerumata Neoproterosoikumi Balti basseini kristalse aluskorra murenemiskoorik, mis levib Eestis, Lätis, Leedus ja Loode-Venemaal on üks väheseid, kus on võimalik jälgida Maa ajaloos kriitilisel ajajärgul toimunud paleomulla morfogeneesi. (Liivamägi jt., 2014). Balti murenemiskoorik on jälgitav vaid puursüdamikes. Puursüdamikes on näha üleminek lähtekivimist erineval tasemel murenenud materjalini, mille esmane tekstuur ja struktuur on säilinud. Murenenud osa paksused ulatuvad kümnete meetriteni (Liivamägi jt., 2015). Murenemiskoorik sarnaneb visuaalselt tänapäeva troopikas tekkinud murenemisprofiilidega (Birkeland, 1984).

Murenemiskooriku ülaosa on rikastunud kaoliniidist ja rauaoksiididest. Diageneetiliselt on materjali vähe mõjutatud ning transpordijäljed puuduvad. Tüüpiliselt on murenemiskooriku ülemises, kõrge murenemisastmega osas valdav kaoliniit (>60%), hematit ja kvarts. See osa on tugevalt leostunud ja Na, Mg, Ca ja K vaesustunud. Keskmise murenemisastmega osas domineerib K-päevakivi ja

savimineraalidest illiit ja illiit-smektiit. Erinevalt ülemisest osast on profiilide keskosas materjal kaaliumiga rikastunud, mis viitab algselt smektiidirikka tsooni illitiseerumisele (Somelar 2009, 2010). Illitiseerumise protsess ei ole mõjutanud kaoliniiti, seega võib väita, et selle mõju murenemiskoorikule on olnud vähene (Liivamägi, 2015). Madalaima murenemisastmega osas on levinud lähtekivimile omased mineraalid nagu plagioklass päevakivi, amfibool, biotiit, kordieriit ja granaat. Savimineraalide sisaldused on tüüpiliselt madalad, kuid teinekord on levinud kloriidi ja kloriit-smektiit (Liivamägi, 2015).

Arvestades Balti murenemiskooriku paksust on välja pakutud murenemise aja ja kestuse osas kaks võimalikku varianti: esiteks, murenemine toimus pika geoloogilise aja vältel kui Baltika asus troopilistel laiustel umbes 700 – 800 Ma tagasi ja seejärel mattus murenemiskoorik Ediacara, Kambriumi setete alla ~560 – 550 Ma tagasi. Alternatiivselt toimus murenemine globaalsetele jäätumistele järgnenud lühiajaliste kasvuhoone kliima perioodi/perioodide käigus vahetult enne Ediacara setete tekkimist. Vahetult enne Ediacara setete moodustumist toimusid Gaskiersi 582 Ma ja Faquieri 571 Ma jäätumised ning Shuram-Wonoka 560 Ma isotoopsündmus. Teist tekkevõimalust pooldavad ka Ida-Lätis leiduvad noorimad murenemise poolt mõjutatud kristalse aluskorra kivimid. Nende ultraaluseliste laavade vanuseks on dateeritud umbes 600 Ma (Bogatikov ja Birkis 1973, Brangulis 1985). Seega sai murenemiskoorik tekkida enne Ediacara mere pealetungi vahemikus 600 – 560 Ma (Liivamägi jt., 2014).

Paleomuldade uuritus ja kasutamine

Tänapäevaste muldade interpreteerimisel on olulised nende füüsikaliste, keemiliste ja bioloogiliste omaduste selgitamine, nagu näiteks muldade mikrotekstuudid, mulla pH või orgaanilise aine jaotus. Fossiilsete e paleomuldade uurimiseks on vaja mattumise käigus toimunud muutuste tõttu leida teisi viise. Paleomuldadest rääkides kasutatakse mulla kõige laiemat definitsiooni: muld on materjal, mis asub tekkekohas ja on formeerunud planeedi või sarnase keha pinnal lähtematerjalist füüsikaliste, keemiliste ja bioloogiliste protsesside käigus (Retallack, 2001).

Paleomullad tekkisid maismaalistes tingimustes, kus settimise kiirus ei ületanud mullatekke protsesside kiirust (Murakami jt., 2011). Säilinud paleomullad on mattunud hilisemate setete alla ja kompakteerunud. Võrreldes põimkihilise liivakiviga või suurekristallilise graniidiga võivad paleomullad tunduda esmapilgul massiivsed. Hoolimata sellest on neil siiski oma tunnusjooned. Enamus neist tunnustest on olemas ka kaasaegsetes muldades, samas ei ole paljud paleomullad enam pudedad ega asu maapinnal. Olulised muutused leiavad aset mattumisel, mis muudab lisaks mullakihi paksusele ka paljusid keemilisi omadusi, näiteks mulla pH, Eh ja koostis. Seetõttu võib paleomuldade identifitseerimine olla keerukas nii geoloogidele kui ka mullateadlastele. Paleomuldi

võivad mõjutada põhjavesi, hüdrotermaalne aktiivsus, metamorfism ja sageli on kõigi nende koosmõju raske selgitada (Retallack, 2001). Esiteks, paleomuldade kujunemine on pikaajaline protsess, mille käigus esialgsed tingimused on murenemiskooriku mattumise hetkeks tõenäoliselt muutunud. Teiseks, säilivad vaid tugevad ja murenemisele vastupidavad kivimid/mineraalid, mis suudavad vastu pidada erosioonile (Goudie, 1983). Lisaks on paleomuldades tihti jälgi mullatekke aegsetest või hilisematest tektoonilistest sündmustest (Murakami jt., 2011).

Paleomuldade uurimine sai alguse 20.saj esimesel poolel (Retallack, 2001) ja kõige enam on uuritud Kvaternaari-aegseid paleomuldi (Yaalon, 1971). Paleomuldade uurimine sobib hästi kokku üldise sedimentoloogia eesmärgiga rekonstrueerida paleokeskkondi ja geoloogilisi protsesse ajas (Andreis 1981).

Paleomullad on geoloogilises ajas üsna levinud, vanimad teada olevad paleomullad on pärit Arhaikumist (Retallack, 1992; Sheldon ja Tabor, 2009). Eriti huvipakkuvad on globaalselt jälgitavate põiksuste ajal Arhaikumi-Proterosoikumi ja Proterosoikumi-Paleosoikumi piiridel kujunenud paleomullad, mis võivad anda infot atmosfääri hapnikusalduse muutuste, süsinikuringe ja bioevolutsiooni kohta (Kraus, 1999; Retallack, 2012, 2013).

Jälgelemendid

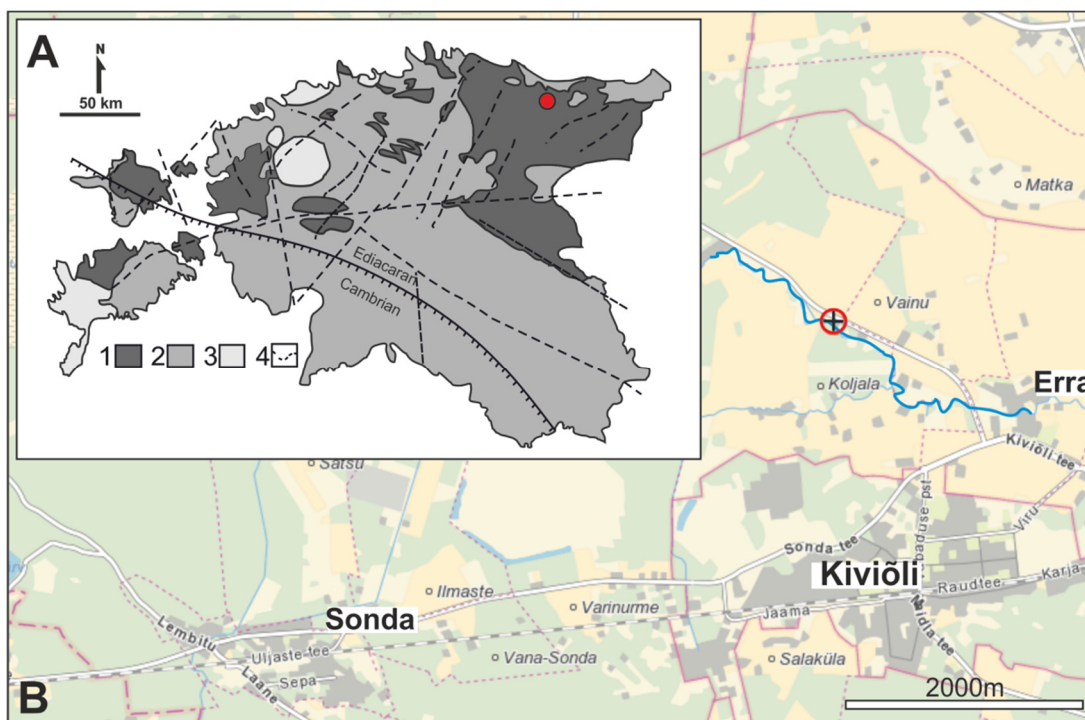
Haruldaste muldmetallide (Rare Earth elements- REE) hulka kuuluvad lantaniidid ja keemiliselt sarnase käitumisega elemendid Sc ja Y. Lantaniidide ioonraadius väheneb lantaanist luteetsiumi suunas ja enamik neist, välja arvatud teistest erineva valentsusega Ce ja Eu, on immobiilsed. Haruldasi muldmetalle jagatakse kergeteks- (LightREE- LREE, so elemendid järjekorra numbritega 57 kuni 64) ja rasketeks- (HeavyREE- HREE, so elemendid 65 kuni 71, lisaks Sc ja Y) (Condie jt., 1995).

REEde käitumist pindmiste kivimite murenemisel on kirjeldatud paljude autorite poolt viimase 30 aasta jooksul püüdes mõista kuidas need elemendid käituvad murenemisprotsessides (Prudencio jt, 1995). Tulemused on sageli vastuolulised ja suur osa uuringutest keskendub lähtekivimi väljaselgitamisele, tuginedes peamiselt kogukivimi REE mustritele, kus proove võetakse ainult lähtekivimist kuni mullakihini. Seniste tulemuste alusel on REEdel murenemisel neli peamist käitumismustrit:

1. REEd on immobiilsed (Bonnot-Courtoix, 1981; Kholodov, 1972)
2. REEd on vähesel määral mobiilsed (Steinberg ja Courtois, 1976)
3. REEd muutuvad mobiilseks, kuid ei fraktsioneeru (Burkov ja Podporina, 1970; Melfi jt., 1990)
4. REEd on mobiilsed ja fraktsioneeruvad murenemise käigus (Nesbitt, 1979; Braun jt., 1990).

Materjalid ja meetodid

Töö aluseks olevad proovid on kogutud puuraugust Erra F190 (Joonis 1), mis asub Kiviõlist põhja pool Erra jõe ääres (koordinaadid x: 6586361; y:667710) ja avab läbilõike Proterosoikumist Ordoviitsiumini. Puuraugu suudme absoluutne kõrgus on 45 m ja sügavuseks on 304 meetrit. Puurauk läbib Proterosoikumi murenemiskooriku ja ulatub lähtekivimini, milleks on granaat-kordieriit-biotiitgneiss.



Joonis 1. A. Analüüsitud puuraugu asukoht koos lihtsustatud Eesti kristalse aluskorra kaardiga. 1 - metasetted, 2 - metavulkaniidid, 3 - Rabakivi plutoonid, 4 - murrangud/põiksused. B. puuraugu asukoht geograafilisel kaardil (<http://xgis.maaamet.ee>).

Kokku võeti murenemiskoorikust 39 proovi sügavustest 228,6 m kuni 262,3 m mõõdetuna puuraugu suudmest. Proovide vahekaugused olid 0,5 kuni 1 m, murenemata lähtekivimis 2 m. Analüüsimiseks valmistati proovidest orienteerumata kogukivimi pulberpreparaadid terasalustele, millest määrati röntgendifraktsiooni meetodil (XRD) kogukivimi mineraloogiline koostis Tartu Ülikooli röntgenanalüüs laboris Bruker D8 Advance difraktomeetriga kasutades Ni-filtreeritud CuK α kiirgust, mõõtmisvahemikku 3 – 75 kraadi 2 θ . Kogukivimi kvantitatiivne mineraloogiline koostis määrati programmiga Siroquant-3, mis põhineb kogudifraktogrammi Rietveld'i analüüsil (Taylor, 1991).

Samuti tehti kõigist proovidest kogukivimi keemilise koostise analüüsid ACME Analytical Laboratories Kanadas (ICP-OES-MS), kus määrati ka haruldaste muldmetallide (Rare Earth Elements - REE) sisaldused.

Murenemise indeksid

Murenemise intensiivsuse kirjeldamiseks on kasutusel erinevad indeksid, mis arvestavad nii kivimmaterjali mineraalse kui ka keemilise koostise andmeid. Antud töös on leitud järgnevad murenemist iseloomustavad suurused:

MIA- murenemise mineraalse küpsusaste indeks (Nesbitt ja Young, 1982), ühikuta suurus vahemikus 0-100 ja mida leitakse XRD analüüsi tulemustel saadud mineraalide kaaluprotsentidest järgmiselt:

$$MIA = [\text{kvarts} / (\text{kvarts} + \text{K-päevakivi} + \text{plagioglass})] \times 100$$

CIA- keemiliste muutuste indeks, (Nesbitt ja Young, 1982). Selle valemi eelduseks on, et murenemisprofiili ülaosas suureneb savimineraalide sisaldus, seega suureneb alumiiniumi sisaldus ning Ca, Na ja K hulk väheneb (Fedot jt., 1995).

$$CIA = [\text{Al}_2\text{O}_3 / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO}^* + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})] \times 100,$$

CIW - keemilise murenemise indeks (Maynard, 1992). Kuna mattumisejärgselt võib murenemiskoorikut mõjutada K-metasomatism või pedogeensete savimineraalide näiteks smektiidi illitiseerumine (Driese jt., 2007).

$$CIW = [\text{Al}_2\text{O}_3 / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO}^* + \text{Na}_2\text{O})] \times 100$$

Materjali keemilise koostise muutumise hindamiseks kasutatakse keemilise varieeruvuse indeksit **ICV**- (Index of chemical variability) (Cox jt., 1995), mis leitakse järgmiselt kasutades oksiidide massiprotsente:

$$ICV = (\text{TiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3 (\text{T}) + \text{MnO} + \text{CaO} + \text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}) / \text{Al}_2\text{O}_3$$

ICV väärtused üle 0.84 vastavad tüüpiliselt muutumata kivimile kus on alles algsed plagioklass ja K-päevakivi, pürokseenid ja/või amfiboolid. Kui ICV väärtus on alla 0.84 siis viitab see murenemisele ja savimineraalide nagu illiidi, illiit-smektiidi, kaoliniidi ja sekundaarsete villkude olemasolule. Mida kaoliniitsem on proov seda madalam on indeksi väärtus (Cox jt., 1995).

Lisaks eelnevatele indeksitele kasutatakse mitmeid molekulaarseid suhteid (Tabel 1), mis iseloomustavad pedogeenseid protsesse (Retallack, 2001; Sheldon ja Tabor, 2009).

Tabel 1. Töös kasutatud murenemiskoorikut iseloomustavad suhted.

Suhe	Lühi kirjeldus	Protsess mida kirjeldab
(Ca+ Mg+ Na+ K)/ Ti	Murenemise käigus peaks Ca, Mg, Na, K väljaleostuma	Leelis-indeks, <i>Base-loss</i> / (Sheldon ja Tabor, 2009)
Ba/ Sr	Sr on võrreldes Ba paremini lahustuv	Leostumine, hüdroolüüs/ (Retallack, 2001; Sheldon ja Tabor, 2009)
mAl ₂ O ₃ / mSiO ₂	Murenemise käigus lagunevad päevakivid jt kergesti murenevad mineraalid savimineraalideks	Savikus/ (Ruxton, 1968)
(Ca+ Mg)/Al	Calcification indeks näitab pedogeense kaltsiidi ja dolomiidi akumulatsioonist	Karboniseerumine/ (Retallack, 2007)
(mNa ₂ O+mK ₂ O)/mAl ₂ O ₃	Na ja K suhteline sisaldus näitavad evaporsiooni tähtsust materjali kujunemisel	Sooldumine / (Retallack, 2001; Sheldon ja Tabor, 2009)

Kliimafunktsioonid

Murenemisintensiivsuse alusel on võimalik kvantitatiivselt hinnata olulisemaid kliimaparametreid-aasta keskmist sademete hulka ja aasta keskmist temperatuuri.

Aasta keskmise sademete hulga leidmiseks kasutati kahte mudelit:

CIA-K (Sheldon jt., 2002) ja CALMAG (Nordt ja Driese, 2010). CIA-K ja MAP vahel kehtib eksponentsiaalne seos:

$$MAP = 221e^{0,0197(CIA-K)},$$

kus standardviga on empiirilisel (ER)=±172 mm/a ja R²=0, 73. Selle seose kasutamise ülemine piir on umbes 1585 mm/a (Sheldon jt., 2002). Spetsiaalselt savikamate muldade jaoks, kus CIA läheneb 100-le ja mille koostises on valdavalt Fe- Al oksühüdraadid, on välja töötatud CALMAG mudel (Nordt ja Driese, 2010).

CALMAG ja MAP vahelist seost kirjeldab võrdus:

$$MAP = 22,96x(CALMAG) - 435,8, \text{ kui } ER = \pm 108 \text{ mm/a ja } R^2 = 0,9.$$

CALMAG (Nordt ja Driese, 2010) on ühikuta indeks, mille saab leida järgnevalt:

$$\text{CALMAG} = \text{Al}_2\text{O}_3 / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{MgO}) \times 100$$

Aasta keskmise temperatuuri leidmiseks saab kasutada soolsuse indeksit (salinization index) ja savikust (clayeyness) (Sheldon, 2006). Savikust näitab Al_2O_3 ja SiO_2 suhe, mis kirjeldab alumiiniumi akumulatsiooni.

$$\text{MAT} = 46,94 (C) + 3,99, \text{ kus } RE = \pm 0,6^\circ\text{C}, R2 = 0,96 \text{ ja } C = \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2$$

Jälgelemendid

REEde sisalduste võrdlemiseks normaliseeriti nende sisaldused keskmiste savikivimite koostise suhtes kasutades "*Post Archean Average Australian Shale*" (PAAS) jälgelementide sisaldusi (Bau, 1991). Jälgelementide analüüsil kasutatakse elementide paare, mis on sarnase aatomiraadiuse ja keemilise afiinsusega. Üks elementidest on valdavalt immobiilne ning teise mobiilsus sõltub keskkonna redokstingimustest (Tribovillard jt., 2006; Sheldon ja Tabor, 2009). Käesolevas töös on kasutatud redokstingimuste kirjeldamiseks U/Th, Cr/V ja REEde suhteid.

Tulemused

Kogukivimi mineraloogia

Analüüsitud proovide kogukivimi mineraloogia tulemused on näidatud joonisel 2 ja lisa I.

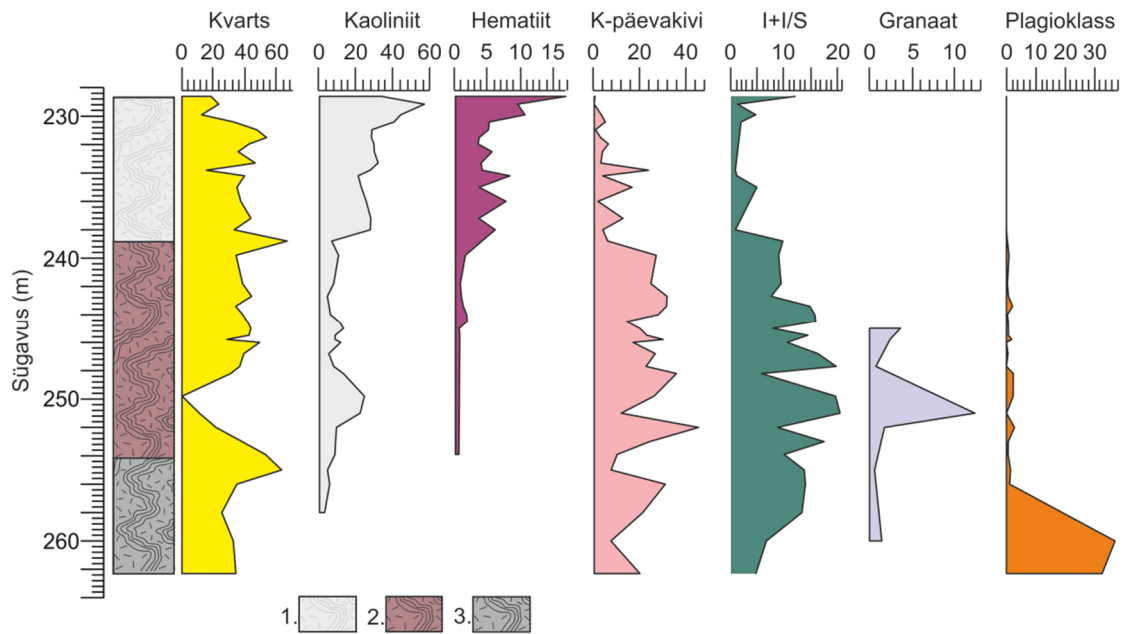
Mineraloogilise koostise alusel eristub läbilõikes kolm tsooni: murenemata lähtekivim, üleminekukiht ja hematiidi- kaoliniidi rikas murenenud osa.

Kvartsi sisaldused läbi kogu analüüsitud profiili jäävad vahemikku 30 – 50% keskmiselt 40.5%. Eranditeks on proovid PR03, PR30 ja PR31 kus kvartsi sisaldused on alla 20% (proovis PR30 8.1%) (lisa I ja joonis 2)

Tugevalt murenenud Erra profiili ülemises osas/tsoonis (esimesed 10 m) on peale kvartsi domineerivateks mineraalideks kaoliniit ja hematiit, nende keskmised sisaldused vastavalt 31.4% ja 6.5%. Mõlema mineraali maksimaalsed sisaldused on saadud profiili ülemistest proovidest, hematiiti on proovis PR01 16.8% ja kaoliniiti proovis PR02 56.5% ja sisaldused vähenevad sügavuse suunas. Lisaks eelpool mainitud mineraalidele esinevad selles tsoonis vilgud 7.1 – 22.5%, K-päevakivi 0.5 – 23.4%, illiit ja illiit-smektiit 0.8 – 5% (esimeses proovis PR01 12%) ja götiit 3% (lisa I ja joonis 2).

Murenemisprofiili keskmises osas (10 – 24 m) on seevastu domineerivateks K-päevakivi 11.6 – 44.9% ning illiit ja illiit-smektiit 5.7 – 22.5%. Kaoliniidi sisaldused langevad enamjaolt alla 10%. Tsooni ülemises osas on säilinud plagioklassi jäljed, mis ulatuvad tsooni alumises osas 2.4%-ni. Üksikutes proovides esineb granaati, suuremas osas kaltsiidi ja dolomiidi jälgi või väikeseid sisaldusi kuni 1.2% (lisa I ja joonis 2).

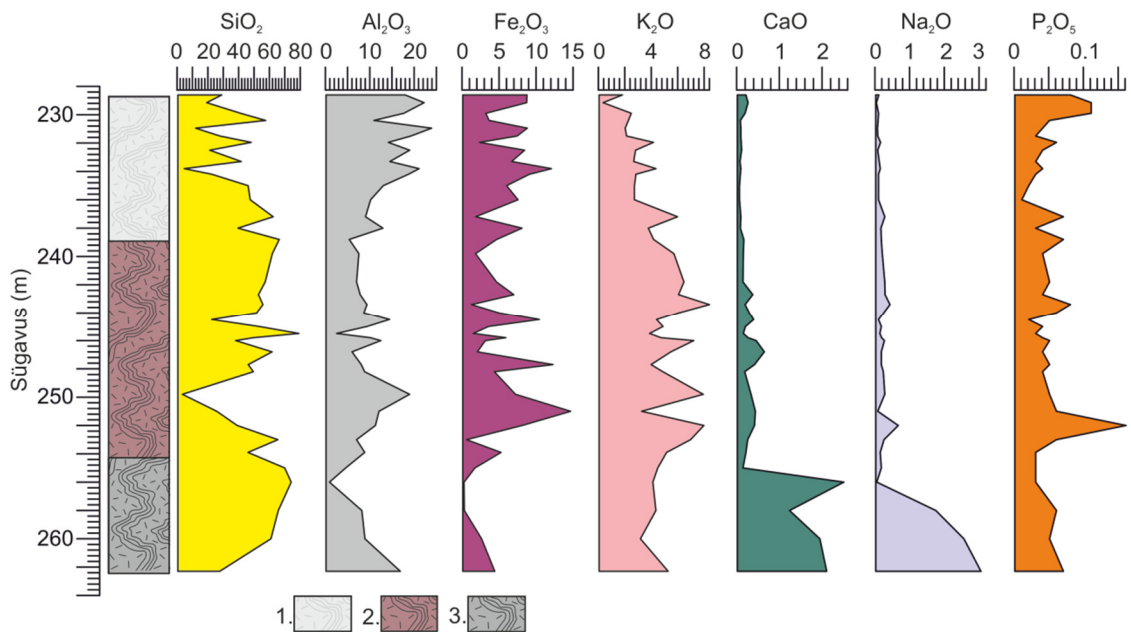
Profiili murenemata kivim koosneb peamiselt plagioklass-päevakivist, mille sisaldused ulatuvad 30%. Lisaks plagioklass- päevakivile on levinud ka K-päevakivi 7.2 – 30.6%, illiit ja illiit-smektiit 4.6 – 14% ning kõige alumises proovis on määratud amfibool 0.7%. Lisaks identifitseeriti kloriiti, granaati, kaltsiiti ja dolomiiti (lisa I ja joonis 2).



Joonis 2. Kogukivimi XRD-mineraloogia tulemused (wt%). 1- tugevalt murenenud tsoon, 2- ülemineku tsoon ja 3 – lähtekivim. I+I/S - illiit ja illiit-smektiit.

Kogukivimi keemia

Sarnaselt mineraloogia tulemustele eristub ka keemia tulemuste alusel materjalis kolm tsooni (joonis 3 ja lisa II).



Joonis 3. Kogukivimi põhioksiidide ICP-MC keemia. Sisaldused wt%. 1-tugevalt murenenud tsoon, 2- ülemineku tsoon ja 3 - lähtekivim.

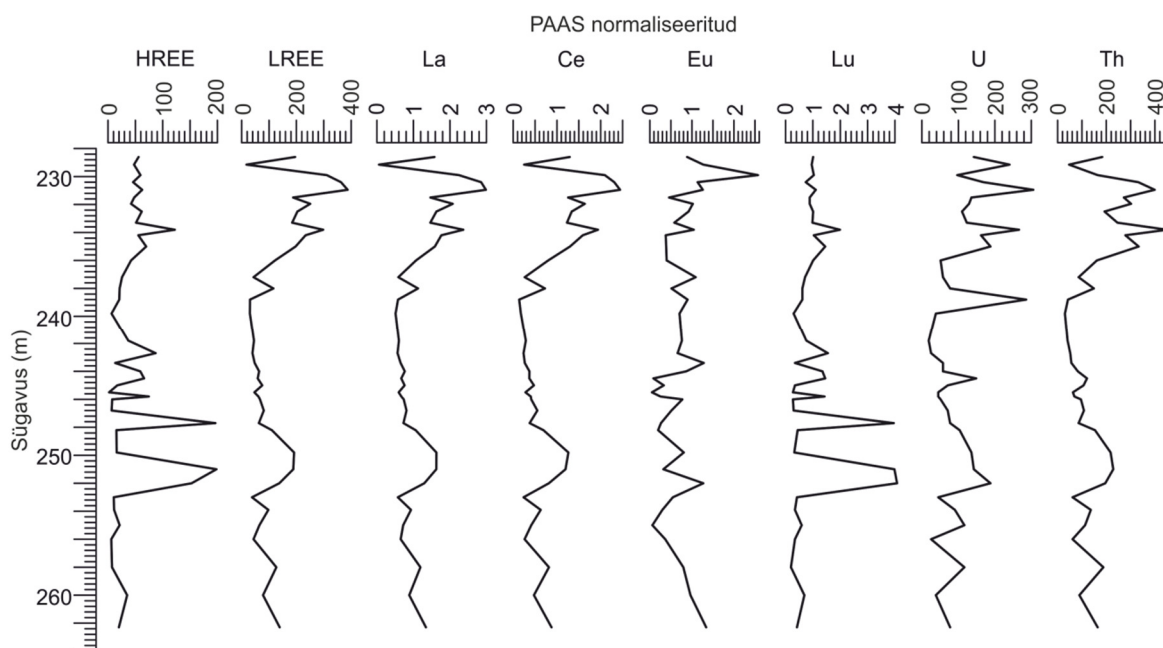
Kõigis tsoonides on varieeruvad SiO_2 - sisaldused, mis jäävad vahemikku 52.3 – 77.5% (lisa II ja joonis 3).

Läbilõike ülemine osa (10 m) on rikastunud Al_2O_3 -ga, mille sisaldused on vahemikus 14.0 – 24.2% (keskmine 19.0%), ja vaesustunud CaO ja Na_2O -st, mille sisaldused jäävad alla 0, 25%. Fe_2O_3 sisaldused ülemises osas on keskmiselt 8.4%, MgO 1.1%, K_2O 2.82% ja TiO_2 0.72% (lisa II ja joonis 3).

Profiili keskmises (10- 24 m) osas Al_2O_3 sisaldus väheneb, keskmine sisaldus on 14.2%. CaO ja Na_2O sisaldus suureneb olles keskmiselt vastavalt 0.29 ja 0.23%. Fe_2O_3 sisaldus jääb vahemikku 3.4 – 14.7% keskmiselt 7.3%. K_2O sisaldus suureneb 5, 6%-ni. MgO sisaldus on 1.9% ja TiO_2 0.42% (lisa II ja joonis 3).

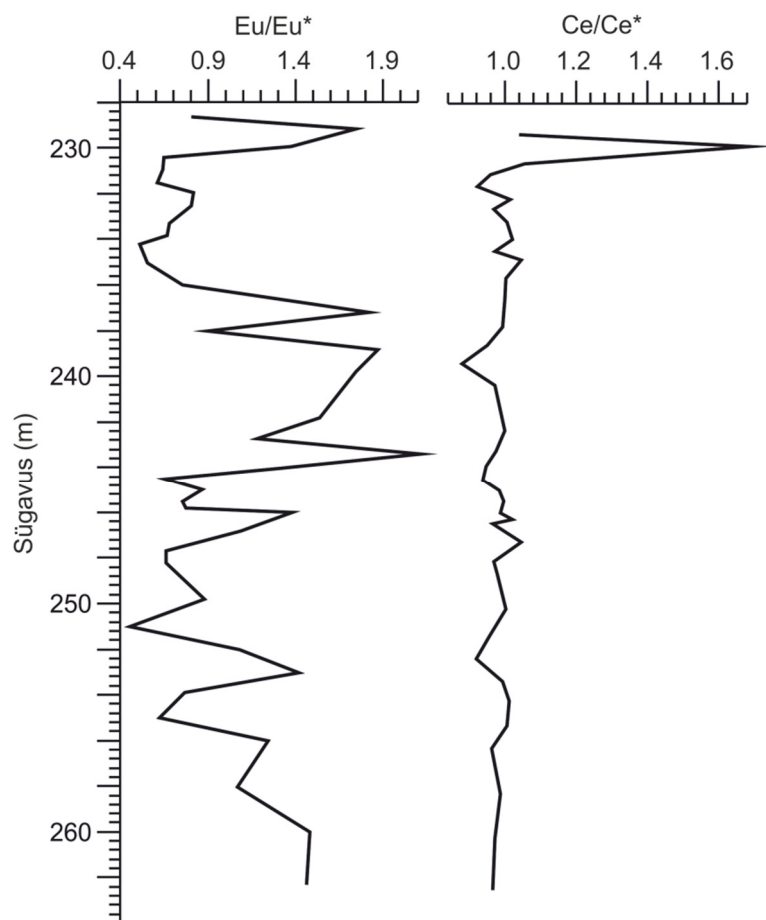
Murenemata lähtekivimis on Al_2O_3 sisaldus keskmiselt 13.4%, CaO sisaldus vahemikus 0.2-2.5% (keskmiselt 1.34%) ja Na_2O sisaldus vahemikus 0.03-3.0% (keskmiselt 1.27%). Lähtekivimi Fe_2O_3 sisaldus on madalam kui murenemata osas, jäädes vahemikku 3.1-7.2%. MgO sisaldus on 1.75% (lisa II ja joonis 3).

Uuritud proovide REE-de käitumine jälgib selgeid trende (joonis 4 ja lisa III). LREEd, lisaks ka U ja Th, käituvad sarnaselt, näidates rikastumist võrreldes PAAS-iga profiili ülemises osas. Seevastu HREE-d näitavad selget vaesustumist profiili ülemises osas ja kontsentreerumist keskmises tsoonis vahemikus 240-254 m. Kogu REEde sisaldus on ülemises osas keskmiselt 268.7ppm, millest 234.0ppm LREE ja 34.7ppm HREE. Keskmises osas on näitajad vastavalt 196.7ppm, 151.3ppm ja 45.4ppm. Lähtekivimis on kogu REEde sisaldus veidi väiksem kui keskmises osas, 164.7ppm, sellest 149.6ppm LREE ja 15.2ppm HREEd.



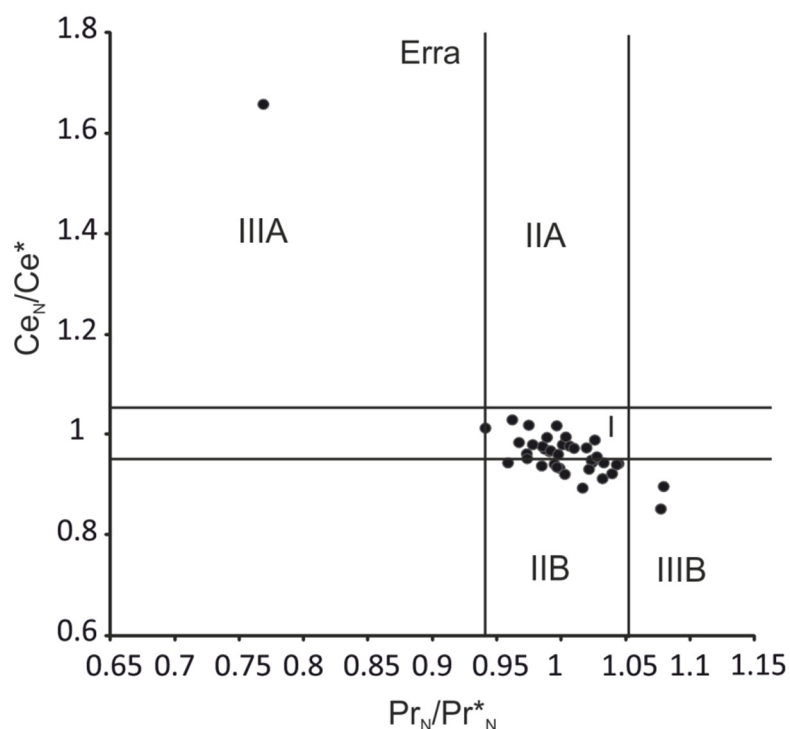
Joonis 4. Jälgelementide PAAS normaliseeritud sisalduste muutused proovides.

Teistest LREEdest erinevalt muutub Eu suhteline sisaldus, mida kirjeldab graafik Eu/Eu^* (joonis 5).



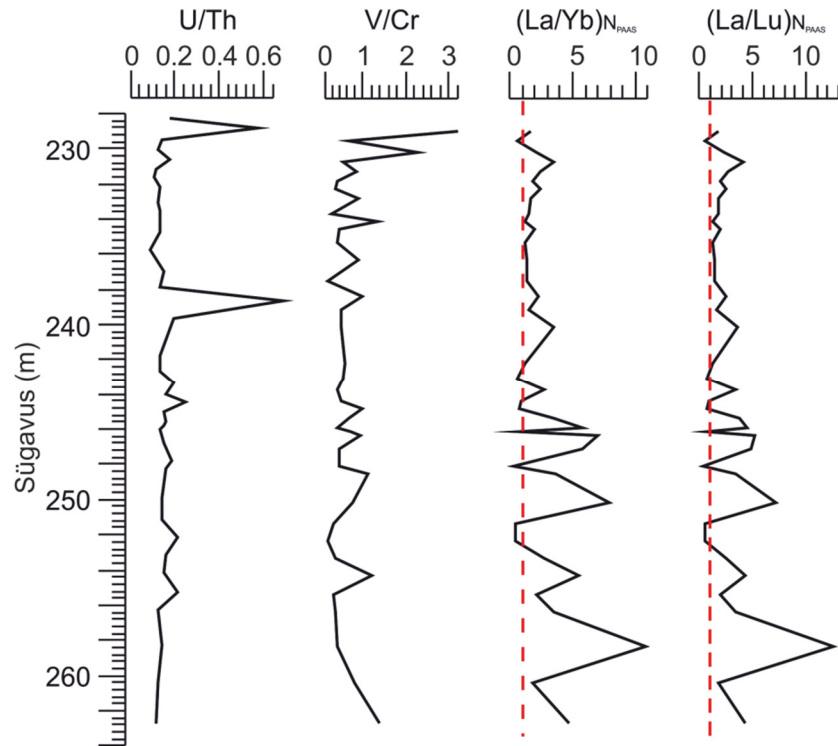
Joonis 5. Eu ja Ce-anomaaliad, PAAS-normaliseeritud sisalduste suhted, kus Eu^* ja Ce^* tähistavad vastavate elementide naaberelementide aritmeetilist keskmist.

Ce sisaldused proovides sarnanevad teiste LREEdega (Joonis 4). Anomaalia kontrollimiseks on leitud Ce/Ce^* suhted (joonis 5). Anomaalia olulisuse kontrollimiseks kasutatakse Ce/Ce^* suhte võrdlusgraafikut kõrvalelemendi Pr suhtega Pr/Pr^* (Bau ja Dulski, 1996; Joonis 6), millelt tuleb välja kahes proovis tõeline negatiivne anomaalia, 2.3 ja 10.2 m sügavusel, kus Ce/Ce^* jagatis on 0.85 ja 0.89 ja üks selge positiivne Ce-anomaaliaga proov (PR02), kus $\text{Ce}/\text{Ce}^* = 1.65$. Ülejäänud proovides puudub Ce-anomaalia või esineb teise kõrvalelemendi La negatiivne anomaalia (joonis 6b).



Joonis 6. Ce ja Pr anomaaliade graafik, Ce/Ce^* ja Pr/Pr^* . Ce^* ja Pr^* on leitud vastava elemendi kõrvalelementide aritmeetilise keskmisena. I- anomaalia puudub; IIA- positiivne La anomaalia, Ce-anomaalia puudub; IIB- negatiivne La anomaalia, Ce-anomaalia puudub; IIIA- tõeline positiivne Ce-anomaalia; IIIB- tõeline negatiivne Ce-anomaalia (Bau ja Dulski, 1996).

PAAS-normaliseeritud andmete alusel leitud $(La/Yb)_N$ suhe on murenemata lähtekivimis keskmiselt 5.36 ja profiili ülemises osas 1.84. $(La/Lu)_N$ suhe muutub profiili lõikes $(La/Yb)_N$ sarnaselt, jäädes kogu ulatuses suuremaks kui 1 (Joonis 7). U/Th suhe on kõigis proovides keskmiselt 0.18. Murenemata lähtekivimis on see veidi madalam, 0.15, profiili keskmises osas ja ülemises osas on U/Th keskmine suhe 0.18 valdavalt vahemikus 0.1 ja 0.16. Kahes proovis on U/Th suhe teiste proovidega võrreldes kordades suurem, proovis nr PR02 0.5 m sügavusel murenemiskooriku pealispinnast ja proovis PR16 sügavuselt 10.2 m vastavalt 0.52 ja 0.62 (vt joonis 7). V/Cr suhe on sarnaselt U/Th suhtele enamasti ühtlane, keskmised väärtused on 0.64 juures, ainult profiili ülemises osa, proovides PR01 ja PR03 on V/Cr suhe üle kahe (Vt joonis 7).

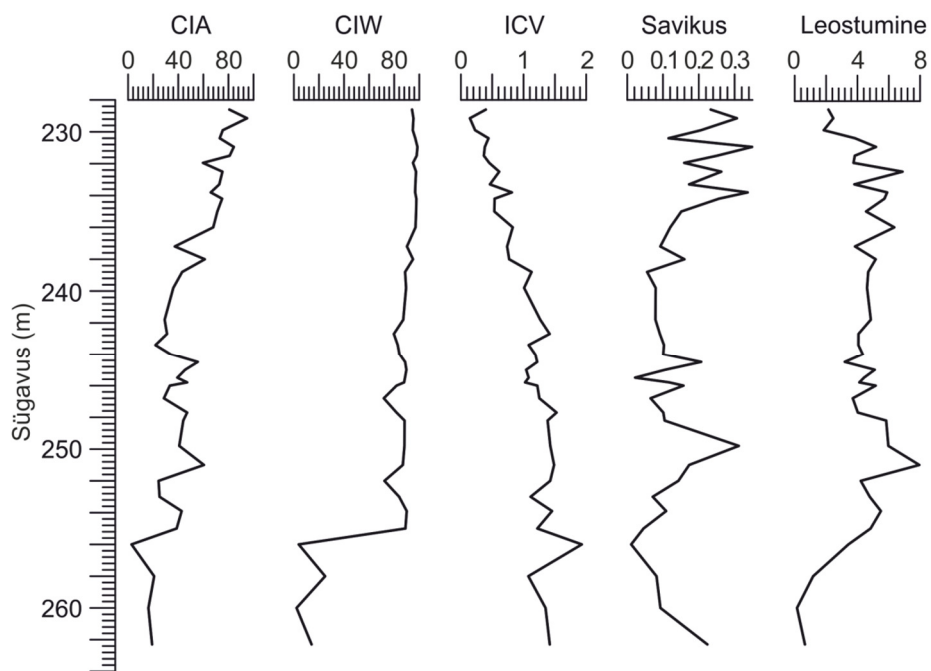


Joonis 7. Jälgelementide suhted profiilis.

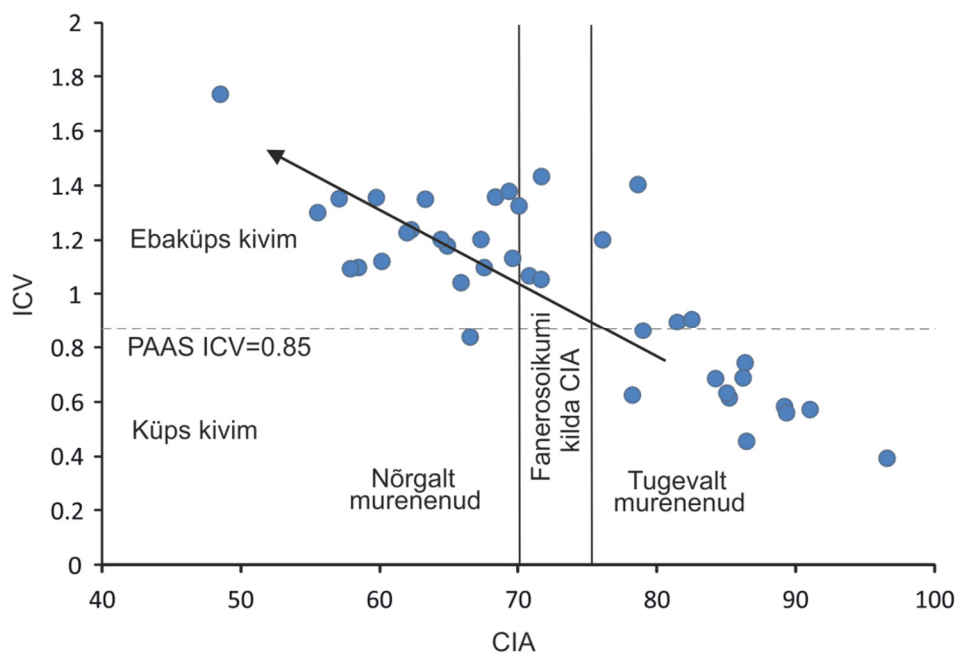
Murenemise trendid

Erinevad murenemistrendid ja jälgelementide suhted on väljatoodud joonisel 8.

CIA, MIA, ja CIW väärtused ulatuvad murenemiskooriku ülemises osas üle 90. Vahemikus 238.6 – 236 m on keskmine CIA väärtus 86.3, CIW 98.4 ja MIA 85.9. Lähtekivimis on need väärtused vastavalt 54.7, 67.5 ja 60.1. Seevastu IVC väärtused järgivad vastupidist trendi kus lähtekivimis on väärtused 1.37 ja murenenud ülaosas ulatuvad kuni 0.53-ni. Kivimi koostise varieerumise ja murenemise intensiivsuse hindamiseks kasutatakse ICV versus CIA graafikut (joonis 9), mis näitab trendi tugevalt murenenud materjali ja lähtekivimi vahel. Lisaks viitab graafik suhteliselt homogeensele lähtekivimile. Lisaks murenemisindeksitele viitab intensiivsele murenemisele ka leeliselisuse indeks, mis lähtekivimis on ligikaudu 31.5 ja murenemiskoorikus 6.5. Leostumise näitaja (Ba/Sr suhe) suureneb oodatult profiili ülaosas. Hästi murenenud osas on leostumise indeksi väärtus 0.194 ja lähtekivimis 0.121. Leostumise parameetri väärtused murenenud materjalis on keskmiselt 5.3 ulatudes kuni 7-ni. Lähtekivimis on sama parameeter 3. Sooldumise indeks on murenemisprofiili ülaosas 0.004 kuni 0.03. Arvutuslik aasta keskmine sademete hulk jääb CIA-K mudeli alusel vahemiku 1500-1560 mm/a, CALMAG mudeli alusel 1520-1750 mm/a ja aasta keskmine temperatuur vahemikku 16.7 – 17.2 °C.



Joonis 8. Murenemise trendid. CIA, CIW, savikus on leitud põhioksiidide molaarsetest suhetest, ICV massiprotsentide järgi.



Joonis 9. Materjali koostise varieeruvus murenemistrendide CIA (leitud põhioksiidide molaarsetest suhetest) ja ICV (leitud elementide sisalduse wt% alusel) järgi.

Arutelu

Murenemise trendid

Erra läbilõike mineraloogilise ja keemilise koostise seaduspärane varieerumine viitab ootuspäraselt Balti murenemisprofiil lateriitsele päritolule. Sama näitavad ka murenemisindeksid CIA, CIW ja MIA kõrged väärtused (vt. joonis 8), mis ulatuvad profiili ülemises osas üle 90. Profiili K-diageneesile viitab CIA ja CIW vahe. Koostise varieeruvuse indeksi ICV võrrelduna CIA väärtustega (joonis 9) viitab sellele et lähtematerjal ei ole väga varieeruv ja murenemise trend jääb ühele sirgele. ICV väärtuste põhjal võib tõmmata murenemise sügavuse piiri 239 m juurde, seega hästi murenenud osa paksuseks on umbes 10 m. Suurt aastast keskmist sademete hulka toetab Ba/Sr suhte alusel leitud leostumise indeks (Sheldon, 2006), mille väärtused on hästi murenenud profiili osas 6 – 7, ning Leelis- indeks, mille suuremad väärtused profiili ülaosas viitavad samuti niiskemale kliimale (Barshad, 1966).

Kuigi paleokliima funktsioonid ei ole välja töötatud Eelkambriumi paksude lateriitsete murenemiskoorikute kirjeldamiseks ja nende usaldusväärsus on küsitav, puuduvad ka alternatiivsed meetodid (Liivamägi, 2015). Kasutatavad paleokliima funktsioonid on leitud tuginedes kaasaegsete mullaproovide keemilisele koostise, aastaste sademehulkade ning temperatuuride statistilisel analüüsil. Leitud seoste kehtivust on kontrollitud erinevate muldadega, muuhulgas ka 45 – 28 Ma vanuste fossiliseerunud paleomuldade korral (Sheldon jt., 2002). Muuhulgas mõjutab mulla omadusi maismaataimestik, mis Eelkambriumi ajal puudus (Retallack, 2001).

CIA-K mudeli alusel arvatud hinnangulised aastased sademete hulgad jäävad Balti paleomullas vahemikku 1400 – 1580 mm/a (Sheldon jt., 2002). Selle mudeli ülemine kasutuspiir on saadud tulemuste lähedal (1585 mm/a), kuid spetsiaalselt savikate muldade jaoks välja töötatud seos CALMAG indeksi ja aasta keskmise sademete hulga vahel annab sarnase tulemuse, 1520 – 1750 mm/a. Kaasaegsetes muldades on savimineraalide esinemine seotud aastase sademete hulgaga. Smektiit domineerib alla 1000 mm/a, kaoliniit 1000 – 2000 mm/a ja rauaoksiidid üle 2000 mm/a sademete hulga juures, seda nii püsivalt niiskes kui ka vahelduvate saju- ja kuivaperioodidega kliimas (Sherman, 1952). Saadud sademete hulga tulemust toetab Erra puuraugu mineraloogia analüüs, kus murenenud osas on valdav kaoliniit ja rauaoksiidid. Arvutuslik hinnanguline keskmiste aastane temperatuur jääb vahemikku 16 – 17°C

REE mustrid

REEde ehk haruldaste muldmetallide hulka kuuluvad lantaniidid ja keemiliselt sarnase käitumisega elemendid Sc ja Y, mille sisalduste uurimine annab infot murenemisprotsessi kohta. Lantaniidide ioonraadius väheneb La-st Lu suunas ja enamik neist, välja arvatud teistest erineva valentsusega Ce ja Eu, on immobiilsed. Haruldasi muldmetalle jagatakse kergeteks- LREE ja rasketeks HREE. LREEde seotakse eelistatult murenemise käigus tekkinud savimineraalidesse (Condie jt., 1995). HREEde lahustuvust soodustab madal pH (Nesbitt, 1979), mille tulemuseks on muutused La/Yb ja La/Lu suhetes ja üldine REEde sisalduse vähenemine. Happelistes tingimustes kontrollib REE sisaldusi sorptsiooniprotsess ja tulemuseks on $(La/Lu)_N > 1$ (N- PAAS normaliseeritud suhe, (Tayler ja McLennan, 1985) (Bau, 1991). Teisalt neutraalsed kuni kergelt aluselised tingimused suurendavad karbonaatide ja hüdroksiidide komplekside tekkimist, kuhu kaasatakse ka REEd ja $(La/Lu)_N < 1$. (Bau, 1991).

PAAS-normaliseeritud andmete alusel leitud $(La/Yb)_N$ suhe on profiili murenenud osas 1.84. Üksikutes proovides on antud suhe 1 või pisut alla. $(La/Lu)_N$ suhe muutub profiili lõikes $(La/Yb)_N$ sarnaselt, jäädes kogu ulatuses suuremaks kui 1 (Joonis 7), mis viitab, et murenemiskoorik tekkis pigem happelises keskkonnas (Mohanty ja Nanda, 2016).

Sademe vesi on tasakaalus atmosfääris sisalduva CO_2 ja seetõttu kergelt happeline. Läbides suurema orgaanika sisaldusega mulla pealispinda võib see muutuda veel happelisemaks ja kanda edasi erinevaid katioone, sh. REEsid (Nesbitt, 1979) Katioonide adsorptsioon savimineraalidesse sõltub pH-st ja on katioonispetsiifiline. Ioonvahetuspotentsiaal sõltub valentsusest, iooniraadiusest ja iooni tugevusest (Farrah ja Pickering, 1979). REEde suhteliste keemiliste afiinsuste erinevus tuleneb otseselt nende keemilisest ehitusest ja lantaniidide kontraktsioonist, mis on süstemaatiline ja järkjärguline. See omakorda põhjustab kergete REEde adsorbeerimist eelistatult savimineraalide koostisesse ja HREEde migreerumist eelistatult murenemisprofiili sügavamatesse osadesse (Beall jt., 1979; Bruque jt., 1980). Lantaniidide suhteline adsorptsioon hematidi pinnale suureneb järsult pH väärtuste 5 – 7 juures (Music ja Ristic, 1988).

U/Th suhe

U ja Th on suhteliselt sarnase ioonraadiuse ja keemilise afiinsusega elemendid ning redutseerivates tingimustes on mõlemad immobiilsed (Sheldon ja Tabor, 2009), välja arvatud intensiivse murenemise keskkonnas (Li, 2000). Happelistes tingimustes oksüdeerub U^{4+} ioon U^{6+} iooniks, mis on paremini lahustuv. LREE ja HREE suhe viitab happelisele keskkonnale, seega peaks U-sisaldused ja U/Th suhe vähenema, kuid läbilõikes (vt. joonis 7) on U/Th suhe valdavalt konstantne (0.15 – 0.2), mis Sheldon ja Tabor (2009) järgi viitab redutseerivatele keskkonnatingimustele. Li (2000) järgi võib antud konstantne U/Th suhe olla põhjustatud intensiivsest murenemisest, mille käigus mõlemad, nii U kui ka Th kanti süsteemist välja. Tänapäevaste muldadega tehtud katsed näitavad, et Th lahustumine happelistes muldades (pH 3.6 – 4.7) võib olla kordades suurem kui U-l, eriti mullaprofiili ülaosas. Samas nõrgalt happelistes tingimustes (pH 5.8 – 7.0) on U Th-ga võrreldes oluliselt paremini lahustuv (Ahmed jt., 2012). Th sisalduste muutused proovis on väga sarnased LREE-de (välja arvatud Eu) sisalduste muutustega proovis (joonis 4). LREE-d on immobiilsed ja adsorbeeritakse eelistatult murenemise käigus savimineraalidesse (Condie jt., 1995). Sarnased Th ja LREEde sisalduste muutused proovides viitavad sellele, et ka Th on süsteemis pigem immobiilne ja tekkekeskkonna pH väärtused on suuremad kui 4.7 (Ahmed jt., 2012).

Cumberland jt. (2016) kirjeldas setetes rauaoksiidide mõju U mobiilsusele. Kuigi Fe-U mineraalid on looduses vähe levinud (Deditius jt., 2008) ja Fe-U struktuursed sidemed on ebatõenäolised (Bruggeman ja Maes, 2010). On kaks protsessi, mis muudavad raua uraani geokeemias oluliseks, U adsorptsioon Fe-mineraalide pinnale ja Fe redutseerivad omadused (Cheng jt., 2004). Selleks, et Fe redutseeriks U^{6+} immobiilseks U^{4+} on vaja kas SO_4^{2-} või mikrobiaalset ümbertöötlemist (Sani jt., 2005, Wan jt., 2005), kuid sel viisil redutseeritud materjal võib kiiresti uuesti oksüdeeruda (Campbell jt., 2012). Seevastu uraani adsorbeerumine rauaoksiidide pinnale sõltub keskkonna pH-st (Behrends jt., 2012). U^{6+} sorptsioon hematidi pinnale on suurim pH=6 juures (Zhao jt., 2012). Arvestades hematidi kõrgeid sisaldusi murenemiskoorikus ja nõrgalt happelisi keskkonnatingimusi on võimalik U akumuleerumine hematidi pinnale.

Analoogselt U/Th suhtele kasutatakse ka V/Cr suhet, kus V on immobiilne element ja Cr mobiilne (Mohanty ja Nanda, 2016). Ka see suhe peaks happelises keskkonnas näitama profiili ülaosas vähenemise trendi, kuid on suuremas osas profiilist konstante ja ülaosas suureneb (vt. joonis 7), mis viitab jällegi redutseerivale keskkonnale (Mohanty ja Nanda, 2016). Antud juhul seotakse suuretõenäosusega Cr sarnaselt uraanile rauaoksiidide pinnale.

Eu anomaalia

Euroopiumil on kaks redoksisundit, Eu^{3+} ja Eu^{2+} . Veelises keskkonnas on Eu geokeemias domineeriv Eu^{3+} , välja arvatud redutseerivates anoksilistes tingimustes (Sverjensky, 1984). Kompleksi moodustav mehhanism suurendab Eu^{3+} stabiilsust madalama $f\text{O}_2$ suunas. Tulemuseks on, et tugevalt redutseerivates tingimustes redutseerub Eu^{3+} -ioon Eu^{2+} -iooniks. Viimasel on sarnane suurus Ca^{2+} iooniga ning see asendab kristallvõres kaltsiumit. Redutseerivates tingimustes, kus on väike hapniku fugitiivsus, domineerib Eu^{2+} ja $\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ suhe on madal (Yangjing ja Yongchao, 1997).

Eu anomaalia on seotud plagioklassi tüüpi päevakivi esinemisega lähtekivimis. Murenemata materjalis on Eu positiivsed anomaaliad korrelatsioonis plagioklasside sisaldusega.

Hästi murenenud osas on jälgitav valdavalt negatiivne Eu-anomaalia. Samas tsoonis kaob läbilõikest peaaegu kogu Ca^{2+} , seega osa Euroopiumist on redutseerunud olekus ja kantakse süsteemist välja. Sarnaselt Ce-anomaaliale esineb lateriitses osas Eu suurim positiivne anomaalia. Lahustunud Eu^{2+} võis õhuhapniku toimel oksüdeeruda Eu^{3+} , mis on sarnaselt teistele REEdele immobiilne.

Ce-anomaalia

Ce on kaks võimalikku oksüdatsiooniastet, kõigile lantaniididele tüüpiline Ce^{3+} ja oksüdeerivates tingimustes Ce^{4+} (Brookins, 1983), mis on vähem lahustuv. Ce-anomaaliad merelistes keskkondades on hästi uuritud, ühelt poolt merevee negatiivne Ce-anomaalia (Goldberg, 1961), teiselt poolt positiivne Ce-anomaalia (Elderfield jt., 1981). Kontinentaalsetes setetes on Ce-anomaaliad vähe dokumenteeritud. Erinevat tüüpi murenemiskoorikutes on leitud nii negatiivseid Ce-anomaaliaid (Trescases jt., 1986) kui ka positiivseid (Steinberg ja Courtois, 1976). Rankin ja Childs (1976) seletasid positiivset Ce-anomaaliat Uusmeremaa lateriitses muldades seoses Ce rikastumisega Fe ja Mn konkretsioonidesse. Braun (1990) pakkus aga akumulatsiooni kihi all leiduva positiivse Ce-anomaalia selgituseks sademete veega sellesse kihti kandunud hapniku oksüdeeriv mõju mis oksüdeeris Ce^{3+} vähelahustuvaks Ce^{4+} . Seevastu Trescases (1986) põhjendas Brasiilia lateriitides fikseeritud negatiivset Ce-anomaaliat materjali tugeva Ce-ga vaesustunud lantaniitidega rikastumisega sekundaarsetes karbonaatides. Enamuses Erra puuraugu proovidest ei esine tõelist Ce-anomaaliat või esineb negatiivne La anomaalia. Ainuke tõeline Ce-anomaalia on proovis PR02 profiili ülemises osas, 0,5 m ülapiirist. Sarnaseid positiivseid Ce-anomaaliaid on leitud lateriitidest ka mujal maailmas (Bao ja Zhao, 2008; Braun jt., 1990, 1998). Neid saab selgitada vees lahustuva Ce^{3+} oksüdeerumisega vähem lahustuvaks Ce^{4+} (Laufer jt., 1984), mis seotakse kiirelt sekundaarsete savimineraalide ja fosfaatide koostisesse (Braun jt., 1990).

Kokkuvõte

Balti murenemiskoorik on võrreldes teiste sama vanade murenemiskoorikutega hästi säilunud ja diageneesiliselt vähe mõjutatud. Olles tekkinud Neoproterozoikumi lõpus vahetus kontaktis atmosfääriga on sellesse salvestunud tekkeaegsete keskkonnatingimuste jäljed, mis võivad aidata mõista tooleaegseid keskkonnatingimusi ja kliimat.

Töös analüüsiti Erra puursüdamiku lähtekivimist ja erineva murenemisastmega materjalist võetud 39 proovi mineraloogilist ja keemilist koostist, muuhulgas jälgelementide sisaldusi ja suhteid.

Murenemisprofiilis on jälgitav kolm erineva murenemisastmega tsooni. Esimesed 10 m on tugevalt murenenud ja kaoliniidi ning hematiidi rikas tsoon, järgnevad 10 – 24 m on vähem murenenud materjal ja alates 255 m sügavusest ilmub läbilõikesse keemiliselt vähe muutunud lähtekivim. Profiili lateriitsele tekkekeskonnale viitavad töös kasutatud murenemisindeksid (CIA, CIW, ICV, savikus) ja jälgelementide suhted (leostumine). Lisaks viitavad soojale ja niiskele kliimale MAT 16.1 – 17.8 °C ja MAP 1400 – 1750 mm/a.

PAAS-normaliseeritud jälgelementide $(La/Yb)_N$ ja $(La/Lu)_N$ suhted viitavad murenemiskooriku tekkekeskkonna happelisele iseloomule. Seda toetab ka LREE ja HREEde jaotus profiili lõikes, kus ülemine hästi murenenud profiili osa on HREE-dest suhteliselt vaesustunud ja alumine vähem murenenud osa suhteliselt rikastunud.

Enamikus proovidest puudub Ce tõene anomaalia. Ainus tõene positiivne Ce-anomaalia uuritud materjalis, profiili lateriitses osas, viitab oksüdeerivatele tingimustele. Eu-anomaalia korreleerub profiili alaosas plagioklassi tüüpi päevakivi sisalduste muutustega, lateriitses osas võib viidata oksüdeerivatele tingimustele.

Konstantsed U/Th suhe ja V/Cr suhete trendid viitavad algsetel vaatlustel redutseerivatele tingimustele, kuid sellised suhted on seletatavad ka oksüdeeruvates tingimustes U ja Cr adsorbeerumisega rauaoksiidide ja savimineraalide pinnale. Antud protsess on sõltuv pH-st ja kõige intensiivsem vahemikus 5 – 7.

Tänuavaldused

Täna juhendajaid Peeter Somelari ja Kalle Kirsimäed.

Summary

Redox-sensitive elements in Precambrian Baltic paleosol

Baltic paleosol has been preserved in great thickness while experiencing only little diagenetic alteration. As being developed in direct contact with prevailing atmospheric conditions during Neo-Proterozoic era it is a valuable source of information about past climate and environmental conditions.

Mineralogical and chemical composition, including trace element ratios and trends were analyzed from 39 samples taken from Erra F190 drill- core. Samples were taken both from unaltered parent rock and weathered material.

Weathering ratios like CIA, CIW and ICV all show deeply weathered profile which can be divided into three zones. First 10 meters is strongly weathered kaolinite and hematite rich zone. Next 15 m is less weathered zone and below 255 m from ground level lies parent material that shows no significant chemical alteration. Various weathering indexes based on main oxide concentrations suggest intensive weathering as seen on tropical latitudes at present day. The results agree with the ones of paleoclimate functions, giving warm (MAT=16.1 – 17.8 °C) and humid (MAP= 1400 – 1750 mm y⁻¹) climate as the result.

PAAS-normalized trace element ratios (La/Yb)_N and (La/Lu)_N suggest that paleosol has developed under acid conditions. The idea is supported by distribution of REEs, where upper part of profile is depleted of HREEs and lower part of weathered material is relatively HREE-rich.

Ce-anomaly in the lateritic part of profile suggests oxidising conditions. Eu-anomaly at the lower parts of profile correlates with plagioclase, in the lateritic part agrees with oxidising conditions.

U/Th and V/Cr ratios suggest possible reducing conditions, but at pH levels between 5 to 7 the mobile elements U and Cr are accumulated on the surface of secondary minerals.

Kasutatud kirjandus

- Ahmed, H., Young, S., Shaw, G. (2012). Solubility and mobility of thorium and uranium in soils: the effect of soil properties on Th and U concentrations in soil solution. *Geophysical Research Abstracts* 14, EGU2012-2994, 2012
- Algeo, T.J. ja Maynard, J.B. (2004). Trace-element behavior and redox facies in core shales of Upper Pennsylvanian Kansas-type cyclothems. *Chemical Geology*, 206, 289–318.
- Avigad, D., Sandler, A., Kolodner, K., Stern, R.J., McWilliams, M., Miller, N., Beyth, M. (2005). Mass-production of Cambro-Ordovician quartz-rich sandstone as a consequence of chemical weathering of Pan-African terranes: environmental implications. *Earth Planetary Science Letters*, 240, 818–826.
- Bao, Z. ja Zhao, Z. (2007). Geochemistry of mineralization with exchangeable REY in the weathering crusts of granitic rocks in South China. *Ore Geology Reviews*, 33, 519-535
- Barshad, I. (1966). The effect of a variation in precipitation on the nature of clay mineral formation in soils from acid and basic igneous rocks. *Proceedings of International Clay Conference, Jerusalem* 1, 167–73.
- Bau M. ja Dulski P. (1996). Distribution of yttrium and rare-earth elements in the Penge and Kuruman Iron-Formations, Transvaal Supergroup, South Africa. *Precambrian Research*, 79, 37–55.
- Bau, M. (1991). Rare-earth element mobility during hydrothermal and metamorphic fluid rock interaction and the significance of the oxidation state of europium. *Chemical Geology*, 93, 219–230.
- Beall, G.W., Ketelle, B.H., Haire, R.G., O'Kelley, J.D. (1979). Sorption behavior of trivalent actinides and rare earths on clay minerals. In: Fried, S. (Ed.), *Radioactive Waste in Geologic Storage*. American Chemical Society Symposium Series, 100, 201–213.
- Bruque, S., Mozas, T., Rodriguez, A. (1980). Factors influencing retention of lanthanide ions by montmorillonite. *Clay Minerals*, 15, 413–420.
- Behrends, T., Krawczyk-Bärsch, E., Arnold, T. (2012). Implementation of microbial processes in the performance assessment of spent nuclear fuel repositories. *Applied Geochemistry*, 27 (2), 453–462.
- Birkeland, P. W. (1984). *Soils and geomorphology*. New York: Oxford University Press.
Bowell, R.J.
- Bogatikov, O. A. ja Birkis, A. P. (1973). *Dokembrij Zapadnoj Latvii [Precambrian Magmatism of Western Latvia]*. Nauka, Moscow, 138. [Vene keeles]

- Bonnot-Courtois, C. (1981). *Geochimie des terres rares dans les principaux milieux de formation et sedimentation des argiles*. Phd thesis, univ. De Paris-Sud, 217.
- Brangulis, A. (1985). *Vend and Cambrian of Latvia*. Riga. Zinatne. 1–136
- Brasier, M.D., (1980). The Lower Cambrian transgression and glauconite–phosphatefacies in western Europe. *J. Geol. Soc.* 137, 695–703.
- Braun, J.-J., Viers, J., Dupré, B., Polve, M., Ndam, J., Muller, J.-P. (1998). Solid/liquid REE fractionation in the lateritic system of Goyoum, East Cameroon: the implication for the present dynamics of the soil covers of the humid tropical regions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62, 273–299.
- Braun, J., Pagel, M., Muller, J., Bilong, P., Michard, A., Guillet, B. (1990). Cerium anomalies in lateritic profiles. *Geochimica et Cosmochimica. Acta*, 54, 781-795.
- Brookins, D. G. (1983). Eh-pH diagrams for the rare earth elements at 25°C and one bar pressure. *Geochem. J.* 17, 223-229.
- Bruggeman, C., Maes, N. (2010). Uptake of uranium (VI) by pyrite under boom clay conditions: influence of dissolved organic carbon. *Environmental Science Technology*, 44 (11), 4210–4216.
- Bruque, S., Mozas T. ja Rodriguez A. (1980) Factors influencing retention of lanthanide ions by montmorillonite, *Clay Minerals*, 15, 413-420.
- Campbell, K.M., Kukkadapu, R.K., Qafoku, N.P., Peacock, A.D., Leshner, E., Williams, K.H., Bargar, J.R., Wilkins, M.J., Figueroa, L., Ranville, J., Davis, J.A., Long, P.E. (2012). Geochemical, mineralogical and microbiological characteristics of sediment from a naturally reduced zone in a uranium-contaminated aquifer. *Applied Geochemistry*, 27 (8), 1499–1511.
- Cheng, T., Barnett, M.O., Roden, E.E., Zhuang, J.L. (2004). Effects of phosphate on uranium (VI) adsorption to goethite-coated sand. *Environmental Science Technology*, 38 (22), 6059–6065.
- Condie, K.C., Dengate, J., Cullers, R.L. (1995). Behaviour of rare earth elements in the paleoweathering profile on granodiorite in the Front Range, Colorado, USA. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59, 279–294.
- Cox, R., Lowe, D.R., Cullers, R.L. (1995). The influence of sediment recycling and basement composition on evolution of mudrock chemistry in the southwestern United States. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59, 2919–2940.

- Cumberland, S.A, Douglas, G, Grice, K, Moreau, J.W. (2016) Uranium mobility in organic matter-rich sediments: A review of geological and geochemical processes. *Earth-Science Reviews*, 159, 160–185.
- De Baar H. J. W., German C. R., Elderfield H., and Van Gaans P. (1988). Rare earth element distributions in anoxic waters of the Cariaco Trench. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52, 1203- 1219.
- Deditius, A.P., Utsunomiya, S., Ewing, R.C. (2008). The chemical stability of coffinite, $\text{USiO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; $0 < n < 2$, associated with organic matter: a case study from Grants uranium region, New Mexico, USA. *Chemical Geology*, 251 (1–4), 33–49.
- Driese, S.G., Medaris, L.G., Ren, M.H., Runkel, A.C., Langford, R.P. (2007). Differentiating pedogenesis from diagenesis in early terrestrial paleoweathering surfaces formed on granitic composition parent materials. *J. Geology*, 115, 387–406.
- Elderfield H., Hakwesworth G. H., and Greaves M. J. (1981). Rare earth elements geochemistry of oceanic ferromanganese nodules and associated sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 45, 513-528.
- Farrah, H., Pickering, W.F. (1979). pH effects in the adsorption of heavy metal ions by clays. *Chemical Geology*, 25, 317–326.
- Fedo, C.M., Nesbitt, H.W., Young, G.M. (1995). Unraveling the effects of potassium metasomatism in sedimentary rocks and paleosols, with implications for paleoweathering conditions and provenance. *Geology*, 23, 921–924.
- Goudie, A.S. (1983). Calcrete. Goudie, A.S., Pye, K. (Eds.), *Chemical Sediments and Geomorphology*, 93-131. Academic Press, London, New York.
- Holland, H.D, Turekian, K.K (Eds.) (2007) *Treatise on geochemistry*, v. 5, Pergamon Press, Oxford, 581–605.
- Kholodov, V.N. (1972). behaviour of the rare earths during weathering of the karatau phosphorites. *Geokhimiya*, 9, 1063-1070.
- Kirs, J., Puura, V., Soesoo, A., Klein, V., Konsa, M., Koppelmaa, H., Niin, M. ja Urtson, K. (2009). The crystalline basement of Estonia: Rock complexes of the Palaeoproterozoic Orosirian and Statherian and Mesoproterozoic Calymmian periods, and regional correlations. *Estonian Journal of Earth Sciences*, 58, 219–228.

Klein, R., Salminen, J. ja Mertanen, S. (2015). Baltica during the Ediacaran and Cambrian: A paleomagnetic study of Hailuoto sediments in Finland. *Precambrian Research*, 267, 94–105.

Kraus, M.J. (1999). Paleosols in clastic sedimentary rocks: their geologic applications. *Earth-Science Reviews*, 47, 41–70.

Laufer, F., Yariv, S., Steiberg, M. (1984). The adsorption of quadrivalent cerium by kaolinite. *Clay Minerals* 19, 134–149.

Li, Y.-H. (2000). *A Compendium of Geochemistry*. Princeton University Press, Princeton, 475.

Liivamägi, S., Somelar, P., Mahaney, W.C., Kirs, J., Vircava, I. ja Kirsimäe, K. (2014). Late Neoproterozoic Baltic paleosol: intense weathering at high latitude? *Geology*, 42, 323–326.

Liivamägi, S., Somelar, P., Vircava, I., Mahaney, W.C., Kirs, J. ja Kirsimäe, K. (2015). Petrology, mineralogy and geochemical climofunctions of the Neoproterozoic Baltic paleosol. *Precambrian Research*, 256, 170–188.

Maynard, J.B. (1992). Chemistry of modern soils as a guide to interpreting Precambrian paleosols. *Journal of Geology*, 100, 279–289.

Medaris, L.G., Singer, B.S., Dott, R.H., Naymark, A., Johnson, C.M., Schott, R.C. (2003). Late Paleoproterozoic Climate, Tectonics, and Metamorphism in the Southern Lake Superior Region and Proto-North America: Evidence from Baraboo Interval Quartzites. *The Journal of Geology*, 111, 243–257.

Meert, J.G. (2014). Ediacaran – Early Ordovician palomagnetism of Baltica: A review. *Gondwana Research*, 25, 159–169.

Melfi A.J., figueiredo A.M., kronberg B.I., dohert W.D. ja marques L.S. (1990). REE mobilities during incipient weathering of volcanic rocks of the paraní basin, brazil. *Chem. Geol*, 84, 375–376.

Murakami, T., Sreenivas, B., Das Sharma, S., Sugimori, H. (2011). Quantification of atmospheric oxygen levels during the Paleoproterozoic using paleosol compositions and iron oxidation kinetics. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75, 3982–4004.

Music, S. Ristic, M. (1988). Adsorption of trace elements or radionuclides on hydrous iron oxides. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles*, 120, 289–304.

Nedachi, Y., Nedachi, M., Bennett, G., Ohmoto, H. (2005). Geochemistry and mineralogy of the 2.45 Ga Pronto paleosols, Ontario, Canada. *Chemical Geology*, 214, 21–44.

Nesbitt, H.W. (1979). Mobility and fractionation of rare earth elements during weathering of a granodiorite. *Nature*, 279, 206–210.

Nesbitt H.W. ja Young G.M. (1982). Early Proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lutites. *Nature*, 299, 715–717.

Nordt, L.C., Driese, S.G. (2010). New weathering index improves paleorainfall estimates from Vertisols. *Geology*, 38, 407–410.

Och, L.M. ja Shields-Zhou, G.A. (2012). The Neoproterozoic oxygenation event: environmental perturbations and biogeochemical cycling. *Earth-Science Reviews*, 110, 26–57

Peters, S.E., Gaines, R.R. (2012). Formation of the 'Great Unconformity' as a trigger for the Cambrian explosion. *Nature*, 484, 363–366.

Piper D. Z. (1974). Rare earth elements in ferromanganese nodules and other marine phases. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 29, 1007–1022.

Rankin, P. c.; Childs, C. W. (1976). Rare-earth elements in iron-manganese concretions from some New Zealand soils *Chemical geology*, 18:55–64.

Retallack, G.J. (1992). How to find a Precambrian paleosol. In: Schidlowski, M., Gol-ubic, S., Kimberley, M.M., McKirdy, D.M., Trudinger, P.A. (Eds.), *Early Organic Evolution and Mineral and Energy Resources*. Springer, Berlin, 16–30.

Retallack, G.J. (2001). *Soils of the Past: an introduction of Paleopedology*, 2nd Rev. Ed. Blackwell Science Ltd., Oxford. 40 .

Retallack, G.J. (2007) Retallack Soils and global change in the carbon cycle over geological time H.D. Holland, K.K. Turekian (Eds.), *Treatise on geochemistry*, v. 5, Pergamon Press, Oxford (2007), 581–605 (revised in color)

Retallack, G.J. (2012). Were Ediacaran siliciclastics of South Australia coastal or deep marine *Sedimentology*, 59, 1208–1236.

Retallack, G.J. (2013). Ediacaran Gaskiers glaciation of Newfoundland reconsidered. *Geological Society of London Journal*, 170, 19–36.

- Sani, R.K., Peyton, B.M., Dohnalkova, A., Amonette, J.E. (2005). Reoxidation of reduced uranium with iron (III) (hydr)oxides under sulfate-reducing conditions. *Environ. Sci. Technol.*, 39 (7), 2059–2066.
- Sheldon, N.D. (2006). Abrupt chemical weathering increase across the Permian–Triassic boundary. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.*, 231, 315–321.
- Sheldon, N.D., Retallack, G.J., Tanaka, S. (2002). Geochemical climofunctions from North American soils and application to paleosols across the Eocene–Oligocene boundary in Oregon. *J. Geol.*, 110, 687–696.
- Sheldon, N.D., Tabor, N.J. (2009). Quantitative paleoenvironmental and paleoclimatic reconstruction using paleosols. *Earth-Sci. Rev.*, 95, 1–52.
- Sherman, G. D. (1952). The genesis and morphology of the alumina-rich laterite clays. In *Problems of clay and laterite genesis*, A. F. Frederickson (ed.), 154–61. New York: American Institute of Mining and Metallurgical Engineering.
- Somelar, P., Kirsimäe, K., Hints, R., Kirs, J. (2010). Illitization of early Paleozoic K-bentonites in the Baltic Basin: decoupling of burial- and fluid-driven processes. *Clays Clay Minerals*, 58, 388–398.
- Somelar, P., Kirsimäe, K., Srodon, J. (2009). Mixed-layer illite–smectite in the Kin-nekulle K-bentonite, northern Baltic Basin. *Clay Minerals*, 44, 455–468.
- Steinberg, M. Courtois, C. (1976) le comportement des terres rares au cours de l'altération et ses conséquences. *Bull. Soc. Géol. France*, 1, 13-20.
- Sutton, S.J., Maynard, J.B. (1996). Basement unconformity control on alteration, St. Francois mountains, SE Missouri. *The Journal of Geology*, 104, 55–70.
- Sverjensky, D.A. (1984). Europium redox equilibria in aqueous solution. *Earth and Planetary Science Letters* 67, 70-78.
- Zhao, D., Wang, X., Yang, S., Guo, Z., Sheng, G. (2012). Impact of water quality parameters on the sorption of U (VI) onto hematite. *J. Environ. Radioact.* 103 (1), 20–29.
- Taylor, S.R., McLennan, S.M. (1985). *The Continental Crust: Its Composition and Evolution*. Blackwell Scientific, Oxford, 312.
- Taylor, J.C. (1991). Computer programs for standardless quantitative analysis of minerals using the full powder diffraction profile. *Powder diffraction*, 6, 2-9.

Trescases, J.J., Fortin, P., Melfi, A. ja Nahon, D. (1986). Rare earth elements accumulation in lateritic weathering of Pliocene sediments, Curitiba Basin (Brazil). 1 st Int.Symp.Geochem.Earth Surface, Granada (Spain), 259–272.

Tribovillard, N., Algaio, T.J., Lyons, T., Riboulleau, A. (2006). Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: an update Chemical Geology, 232, 12–32.

Torsvik, T. H., Van der Voo, R., Preeden, U., Mac Niocaill, C., Steinberger, B., Doubrovine, P. V., van Hinsbergen, D. J. J., Domeier, M., Gaina, C., Tøve, E., Meert, J. G., McCausland, P. J., Cocks, L. R. M. (2012): Phanerozoic polar wander, paleogeography and dynamics. Earth-Science Reviews, 114, 3-4, 325-368.

Wan, J.M., Tokunaga, T.K., Brodie, E., Wang, Z.M., Zheng, Z.P., Herman, D., Hazen, T.C., Firestone, M.K., Sutton, S.R. (2005). Reoxidation of bioreduced uranium under reducing conditions. Environ. Sci. Technol., 39 (16), 6162–6169.

Yaalon, D. H. (ed.) (1971). Paleopedology: origin, nature and dating of paleosols. Jerusalem: Israel University Press.

Yangjing, C., Yongchao, Z. (1997). Geochemical characteristics and evolution of REE in the early Precambrian sediments: evidence from the Southern margin of the North China Craton. Episodes, 20, 109-116.

Lisa I. XRD mineraloogia tulemused. Mineraalide sisaldused wt%.

Proov	Sügavus (m)	Kvar ts	K-Päevakivi	Plagiokla ss	Kaoliniit	Illiid/ Illiid-Smektiit	Vilk	Kloriit	Hemati it	Götiit	Anataas	Granaat	Amfi-bool	Kalt-siit	Dolo-miit
PR01	228.6	24.7	tr		33.6	12.0	9.1		16.8	2.6	0.6				
PR02	229.15	29.1			56.5	1.2	0.3		9.5	1.9	0.9				
PR03	229.9	19.3	3.0		43.7	4.6	14.6		10.6	3.0	1.1				
PR04	230.4	37.7	4.8		40.2	1.8	8.2		5.2	1.6	0.5				
PR05	230.95	50.9	0.5		28.2	tr	11.7		5.0	2.1	0.8				
PR06	231.5	56.6	2.8		28.0		7.2		3.6	1.3	tr				
PR07	231.95	46.6	6.1		29.3	1.3	12.1		3.5	0.6	0.6				
PR08	232.5	40.3	3.5		29.5		19.8		5.6	0.5	0.5				
PR09	233.3	50.1	2.9		31.5		10.6		3.9	tr	0.5				
PR10	233.8	22.1	23.4		27.3	0.8	19.0		4.1	2.8	0.7				
PR11	234.2	43.9	3.7		20.9	1.1	19.8		8.3	tr	2.1				
PR12	235	39.6	16.3		22.5	4.8	11.7		3.6	tr	1.0				
PR13	236	41.8	1.6		25.2		22.2		7.7		0.9				
PR14	237.2	47.6	12.4		27.6		7.1		3.6	1.1	0.6				
PR15	238	38.0	3.7		27.4	0.8	22.5		6.1	1.4					
PR16	238.8	68.4	5.9	tr	6.6	9.7	5.9		tr	1.3	0.6				
PR17	239.8	39.1	26.7	0.8	10.3	8.9	10.6		1.5	1.0	tr			0.6	
PR18	241.8	42.8	24.4	tr	7.6	9.4	11.7		0.8	0.5	0.7			0.8	0.8
PR19	242.7	48.0	31.4	0.7	4.2	7.5	5.3		0.9	1.8					
PR20	243.4	38.9	31.2	2.0	5.2	14.8	4.3		1.2	0.9	0.8			tr	
PR21	244	42.9	27.6	tr	5.9	15.7	4.9		1.7	0.6					
PR22	244.5	45.5	13.9	0.6	10.6	15.9	9.1		1.8	1.3	0.5			tr	tr
PR23	245	47.6	19.6	0.7	13.0	7.9	5.1		0.6	1.5		3.6		tr	
PR24	245.5	46.5	22.7	0.6	8.4	14.4	4.2		0.7	0.7	0.5			tr	0.6

Lisa I järg

Proov	Sügavus (m)	Kvarts	K-Päevakivi	Plagioklass	Kaoliniit	Illiid/ Illiid-Smektiit	Vilk	Kloriid	Hematiit	Götiit	Anataas	Granaat	Amfibool	Kaltsiid	Dolomiit
PR25	245.8	33.7	29.7	1.8	8.5	12.1	8.9		tr	1.3	0.5	2.4			0.5
PR26	246	52.6	16.8		11.4	10.5	6.0			1.4	tr			tr	tr
PR27	246.8	43.5	26.3	0.5	5.0	16.3	6.0			0.5	0.6				0.9
PR28	247.7	41.2	22.3		7.7	19.8	5.3			tr		0.7		0.7	1.2
PR29	248.2	35.9	35.5	2.3	12.9	5.7	5.8			tr					0.6
PR30	249.8	8.1	25.8	2.3	24.2	19.6	14.1	1.0		2.1	1.2			tr	1.0
PR31	251	17.9	11.6		21.9	20.5	9.9	1.3		2.1	1.4	12.3			0.5
PR32	252	27.5	44.9	2.7	9.2	8.7	3.8	tr				1.7		tr	0.7
PR33	253	42.5	23.9	0.6	8.7	17.5	4.3	tr		0.5					1.0
PR34	253.9	55.9	9.9	0.5	8.4	10.0	9.8	2.4	0.5	1.1	1.0				
PR35	255	65.2	7.3	1.4	4.3	13.8	4.4	1.4			0.9	0.6		tr	
PR36	256	39.5	30.6	1.0	5.5	14.0	3.8	0.8		0.8	0.9			2.3	0.5
PR37	258	30.9	21.0	19.0	2.8	13.3	8.1	1.0		1.6	0.5			tr	1.3
PR38	260	37.5	7.2	37.0	tr	6.6	5.1	0.7				1.4			1.4
PR39	262.3	39.0	19.7	32.6		4.6	1.9						0.7	0.5	0.8

Lisa II. ICP Keemilise koostise analüüsi tulemused. Põhielementide okside sisaldused wt%.

PROOV	Sügavus (m)	SiO ₂ wt%	Al ₂ O ₃ wt%	Fe ₂ O ₃ wt%	MgO wt%	CaO wt%	Na ₂ O wt%	K ₂ O wt%	TiO ₂ wt%	P ₂ O ₅ wt%	MnO wt%	Cr ₂ O ₃ wt%
PR01	228.6	58.71	20.11	9.94	0.76	0.20	0.09	1.76	0.71	0.08	0.03	0.012
PR02	229.15	55.03	23.01	9.90	0.16	0.25	0.02	0.30	1.14	0.11	0.03	0.002
PR03	229.9	63.29	19.90	5.49	0.67	0.18	0.08	2.43	0.52	0.11	0.02	0.010
PR04	230.4	69.41	15.32	5.84	0.84	0.07	0.07	2.21	0.63	0.05	0.02	0.011
PR05	230.95	52.33	24.16	9.97	1.40	0.08	0.05	1.97	1.06	0.04	0.01	0.019
PR06	231.5	58.24	21.00	8.87	1.02	0.08	0.06	2.07	0.69	0.03	0.02	0.014
PR07	231.95	65.88	17.53	4.80	0.86	0.09	0.14	4.10	0.58	0.06	0.02	0.011
PR08	232.5	55.77	20.80	9.68	1.72	0.10	0.06	2.75	1.12	0.04	0.02	0.021
PR09	233.3	63.45	17.77	8.28	0.85	0.06	0.10	2.61	0.44	0.03	0.02	0.010
PR10	233.8	49.55	22.24	12.58	2.02	0.08	0.13	4.30	1.14	0.04	0.06	0.020
PR11	234.2	56.29	20.61	10.20	1.29	0.07	0.08	2.78	0.74	0.03	0.03	0.015
PR12	235	65.12	16.77	7.74	1.02	0.05	0.08	2.67	0.55	0.02	0.03	0.011
PR13	236	65.63	14.82	8.96	1.39	0.05	0.08	2.67	0.68	0.01	0.02	0.020
PR14	237.2	71.22	14.04	4.39	0.59	0.08	0.26	5.93	0.27	0.07	0.02	0.007
PR15	238	62.65	16.71	9.40	1.23	0.07	0.15	3.72	0.56	0.03	0.02	0.016
PR16	238.8	72.72	11.55	6.65	1.23	0.15	0.16	4.12	0.40	0.07	0.03	0.012
PR17	239.8	71.02	13.03	4.38	1.32	0.14	0.19	5.65	0.42	0.04	0.02	0.010
PR18	241.8	69.27	12.68	6.64	1.25	0.13	0.26	6.41	0.34	0.05	0.05	0.011
PR19	242.7	67.64	13.23	8.51	1.64	0.36	0.27	6.00	0.30	0.04	0.12	0.012
PR20	243.4	68.74	14.27	3.94	1.01	0.18	0.41	8.34	0.27	0.08	0.03	0.010
PR21	244	67.21	13.80	6.95	1.49	0.28	0.23	6.01	0.30	0.06	0.06	0.010
PR22	244.5	56.27	17.73	11.27	2.88	0.38	0.08	4.34	0.67	0.02	0.08	0.014
PR23	245	67.71	14.29	5.79	1.89	0.19	0.16	4.83	0.51	0.04	0.03	0.015
PR24	245.5	77.48	9.62	4.13	1.11	0.14	0.12	3.81	0.28	0.03	0.02	0.008

Lisa II järg

PROOV	Sügavus (m)	SiO ₂ wt%	Al ₂ O ₃ wt%	Fe ₂ O ₃ wt%	MgO wt%	CaO wt%	Na ₂ O wt%	K ₂ O wt%	TiO ₂ wt%	P ₂ O ₅ wt%	MnO wt%	Cr ₂ O ₃ wt%
PR25	245.8	66.42	14.80	7.65	1.71	0.25	0.17	4.68	0.25	0.04	0.10	0.012
PR26	246	62.09	16.38	5.44	2.38	0.44	0.25	7.15	0.67	0.05	0.03	0.015
PR27	246.8	70.96	11.98	4.58	1.55	0.63	0.16	5.42	0.24	0.04	0.04	0.009
PR28	247.7	65.14	13.40	12.75	2.10	0.40	0.16	3.93	0.13	0.05	0.23	0.013
PR29	248.2	66.39	13.91	6.41	2.75	0.17	0.22	4.82	0.86	0.04	0.03	0.022
PR30	249.8	49.11	20.79	8.69	4.43	0.32	0.26	7.87	1.03	0.05	0.03	0.028
PR31	251	57.49	16.11	14.65	3.15	0.42	0.06	3.21	0.39	0.06	0.23	0.023
PR32	252	62.48	15.56	9.41	1.62	0.40	0.65	7.92	0.23	0.16	0.16	0.012
PR33	253	72.38	12.68	3.40	1.24	0.24	0.24	6.91	0.28	0.06	0.03	0.009
PR34	253.9	65.10	13.93	7.13	2.83	0.20	0.13	5.10	0.77	0.03	0.02	0.018
PR35	255	74.04	11.01	4.32	1.74	0.13	0.16	4.43	0.40	0.03	0.03	0.012
PR36	256	75.61	8.54	3.14	1.26	2.49	0.03	4.06	0.32	0.03	0.10	0.007
PR37	258	72.47	13.48	3.17	0.99	1.22	1.73	4.29	0.23	0.06	0.02	0.006
PR38	260	70.69	13.95	5.03	1.26	1.93	2.54	3.12	0.32	0.05	0.06	0.009
PR39	262.3	58.21	19.38	6.46	2.40	2.09	3.03	5.22	0.88	0.07	0.03	0.018

Lisa III. ICP Keemilise koostise analüüsi tulemused. Jälgelementide sisaldused ppm.

PROOV	sügavus (m)	Sc	Ba	Sr	Th	U	V	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
PR01	228,6	17	265	47,0	17,5	3,1	64	24,2	54,4	112,1	11,90	46,1	8,59	1,29	7,33	0,99	5,19	0,95	2,56	0,36	2,57	0,37
PR02	229,15	17	108	18,0	8,8	4,6	82	20,5	12,2	52,3	4,16	18,0	4,45	1,63	4,49	0,77	4,84	0,85	2,53	0,37	2,10	0,35
PR03	229,9	16	359	67,9	16,3	2,4	45	25,7	73,0	158,1	17,10	64,6	11,07	2,78	8,64	1,14	6,12	1,06	2,85	0,40	2,57	0,38
PR04	230,4	11	312	40,9	27,0	3,5	52	20,2	89,9	170,5	19,62	73,1	13,29	1,51	10,15	1,17	4,94	0,77	1,81	0,25	1,98	0,26
PR05	230,95	18	239	26,0	31,3	5,6	92	24,4	93,5	178,1	22,31	77,4	14,63	1,62	10,90	1,36	5,96	1,00	2,58	0,42	2,97	0,41
PR06	231,5	15	293	38,5	23,2	3,0	73	21,4	51,3	109,9	12,72	45,2	8,42	0,91	6,71	0,90	4,59	0,82	2,06	0,32	2,13	0,32
PR07	231,95	11	670	89,2	25,1	2,9	48	20,1	68,3	131,9	15,17	51,7	10,05	1,41	7,17	0,95	4,34	0,78	2,01	0,31	2,16	0,32
PR08	232,5	17	419	37,5	18,1	2,6	96	28,3	55,9	114,7	12,97	47,3	8,81	1,32	7,42	1,13	5,96	1,05	2,70	0,36	2,54	0,37
PR09	233,3	13	428	56,5	21,5	2,8	54	25,2	51,2	108,4	12,26	44,5	8,52	1,02	6,61	0,91	4,89	0,89	2,40	0,36	2,59	0,36
PR10	233,8	34	696	69,4	34,6	5,0	134	53,3	76,4	149,1	17,27	60,6	11,44	1,43	10,00	1,54	9,09	1,93	5,27	0,77	5,21	0,77
PR11	234,2	17	451	45,9	23,6	3,4	87	24,2	59,6	129,1	14,29	51,5	9,45	0,84	7,45	0,98	5,04	0,89	2,34	0,40	2,43	0,38
PR12	235	17	392	46,4	27,1	3,8	62	34,2	54,7	112,4	12,80	46,5	8,53	0,85	7,03	1,09	5,93	1,14	3,37	0,54	3,53	0,55
PR13	236	12	489	46,3	16,1	1,7	97	21,5	40,4	83,8	9,70	34,9	6,28	0,86	5,07	0,71	3,69	0,72	2,17	0,34	2,43	0,37
PR14	237,2	8	1015	133,1	11,3	1,8	38	14,8	26,9	53,0	5,91	21,7	4,27	1,47	3,51	0,53	2,92	0,56	1,59	0,25	1,53	0,25
PR15	238	8	787	85,8	15,3	2,1	69	10,9	41,9	79,6	9,40	33,2	5,98	0,96	4,59	0,52	2,49	0,42	1,17	0,18	1,42	0,21
PR16	238,8	6	684	79,4	8,5	5,3	75	13,6	26,7	45,8	5,71	19,8	3,62	1,30	3,06	0,47	2,56	0,47	1,33	0,20	1,33	0,21
PR17	239,8	4	931	109,2	7,7	1,5	57	6,1	24,8	48,1	5,53	19,6	3,47	1,13	2,79	0,33	1,60	0,24	0,55	0,08	0,54	0,08
PR18	241,8	12	1194	135,6	8,4	1,2	57	19,7	27,3	54,5	6,08	21,5	3,94	1,18	3,45	0,63	3,77	0,61	1,84	0,30	1,79	0,27
PR19	242,7	24	1059	134,3	9,1	1,3	59	41,9	26,3	51,5	5,92	21,0	4,25	1,09	4,64	1,05	7,29	1,47	4,15	0,63	4,09	0,59
PR20	243,4	5	1497	190,1	9,4	1,8	46	9,5	28,6	53,2	6,16	22,9	4,13	1,64	3,33	0,43	2,03	0,29	0,89	0,11	0,78	0,10
PR21	244	18	986	120,1	11,1	1,8	50	28,0	31,8	59,3	7,02	25,2	4,89	1,27	4,49	0,78	4,82	1,01	3,03	0,46	3,20	0,51
PR22	244,5	22	308	44,9	13,5	3,2	99	30,2	29,1	59,1	6,95	25,0	4,76	0,58	4,16	0,74	4,71	1,04	3,16	0,50	3,49	0,55
PR23	245	7	765	84,1	12,6	2,0	96	10,0	31,7	65,1	7,50	28,6	5,12	0,80	4,01	0,51	2,40	0,36	0,73	0,09	0,69	0,10
PR24	245,5	2	511	61,6	9,8	1,6	60	4,7	27,2	54,0	6,13	23,7	4,22	0,55	3,10	0,31	1,20	0,14	0,29	0,05	0,35	0,07

Lisa III järg

PROOV	sügavus (m)	Sc	Ba	Sr	Th	U	V	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
PR25	245,8	22	739	93,0	10,2	1,6	56	34,7	29,2	61,0	6,82	25,2	4,56	0,73	4,76	0,97	6,12	1,33	3,84	0,56	3,72	0,54
PR26	246	5	1062	115,8	11,9	1,7	111	5,7	31,0	61,7	7,35	26,0	4,79	1,19	3,62	0,44	1,65	0,21	0,44	0,06	0,33	0,07
PR27	246,8	3	649	87,1	12,7	2,0	67	6,1	33,1	69,6	7,46	27,2	4,87	0,96	3,81	0,43	1,97	0,25	0,44	0,06	0,43	0,08
PR28	247,7	49	590	75,3	11,3	2,1	40	91,7	30,8	59,5	6,86	25,8	4,92	0,74	6,17	1,58	13,62	3,41	10,34	1,64	10,33	1,57
PR29	248,2	7	686	68,9	15,6	2,5	144	8,3	40,1	77,6	8,75	33,6	6,00	0,68	4,43	0,50	2,22	0,27	0,73	0,13	0,84	0,14
PR30	249,8	7	1062	105,0	19,7	3,0	164	8,0	55,9	110,3	12,06	43,9	8,02	1,22	5,73	0,61	2,19	0,27	0,52	0,07	0,53	0,09
PR31	251	50	353	28,4	20,4	3,1	92	89,4	55,8	106,6	12,42	44,8	8,72	0,79	9,20	2,07	14,84	3,10	9,82	1,53	9,91	1,58
PR32	252	37	1484	184,2	18,3	3,8	38	68,3	46,7	84,7	10,16	38,0	7,19	1,63	7,45	1,57	11,47	2,75	8,63	1,45	9,94	1,62
PR33	253	4	977	112,0	9,7	1,6	41	8,7	26,5	51,5	5,64	20,3	3,73	0,99	3,04	0,39	1,77	0,32	0,80	0,11	0,74	0,13
PR34	253,9	6	691	72,3	14,5	2,3	107	6,5	36,5	74,0	8,19	31,3	5,64	0,77	4,33	0,51	1,89	0,25	0,58	0,08	0,50	0,10
PR35	255	7	581	66,1	13,0	2,7	58	12,7	30,6	61,7	6,85	25,7	5,07	0,56	4,01	0,53	2,48	0,44	1,28	0,18	1,12	0,20
PR36	256	3	204	28,6	9,7	1,3	40	6,6	28,7	52,9	5,87	21,2	3,79	0,83	2,76	0,36	1,50	0,24	0,60	0,09	0,63	0,10
PR37	258	2	695	154,6	17,8	2,7	28	6,9	43,7	84,9	9,44	34,1	6,30	1,21	4,81	0,55	2,09	0,25	0,39	0,05	0,30	0,04
PR38	260	10	636	193,5	11,5	1,5	49	19,9	35,2	65,1	7,11	27,3	4,95	1,36	3,94	0,60	3,55	0,70	1,76	0,25	1,46	0,24
PR39	262,3	9	1050	270,6	16,3	2,1	125	9,6	47,9	88,2	9,72	35,7	6,38	1,69	4,86	0,56	2,46	0,34	0,77	0,11	0,76	0,13

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Triinu Jairus

annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose

Redokssensitiivsed elemendid Eelkambriumi murenemiskoorikus

mille juhendajateks on Peeter Somelar ja Kalle Kirsimäe,

reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;

üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.

olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.

kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus 18.05.2017